

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 SEPTEMBRE 1951.

PRÉSIDENTE DE M. GABRIEL BERTRAND.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE. — *L'équilibre élastoplastique dans le temps* (III).

Note (\*) de M. GUSTAVO COLONNETTI.

Dans notre première Note sur *L'équilibre élastoplastique dans le temps* <sup>(1)</sup> nous sommes parti de l'hypothèse que les composantes de la déformation plastique variable avec le temps soient des fonctions  $\int_0^T \varepsilon_x(t) f_x(t) dt$ , ... linéaires dans les composantes de la déformation élastique.

C'est dire que, lorsqu'un état d'équilibre est déterminé par la coexistence de causes différentes, non seulement les déformations élastiques, mais aussi les déformations plastiques variables avec le temps, seront toujours égales à la somme des valeurs que les mêmes fonctions atteindraient si les différentes causes agissaient séparément.

Le principe de superposition, couramment utilisé dans la théorie classique de l'élasticité, vient ainsi à être applicable aux problèmes dont nous nous occupons actuellement.

D'après ce que nous avons dit dans la Note II <sup>(2)</sup> à propos des corps isotropes et homogènes, il y aura donc intérêt, dans l'étude des déformations plastiques croissant avec le temps, à les considérer comme la somme de deux termes : dont l'un est fonction de cette partie de la déformation élastique qui dépend exclusivement de l'action des forces extérieures, l'autre de celle qui dépend des états de coaction (quelle que soit d'ailleurs leur origine).

On est ainsi conduit à envisager toute déformation d'un corps isotrope et homogène dans le temps, comme la superposition de deux changements

---

(\*) Séance du 17 septembre 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 593.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 644.



d'état : l'un caractérisé par une variation de forme et de dimensions sans changement de tensions intérieures; l'autre caractérisé par une variation de l'état de tension, forme et dimensions restant inchangées.

La distinction est fondamentale dans le domaine des applications techniques, parce que ce ne sont pas tellement les variations de forme et de dimensions qui préoccupent l'ingénieur (au moins jusqu'à ce qu'elles se maintiennent très petites), mais ce sont plutôt les variations de l'état de tension, parce que c'est de cet état que dépend la sécurité de ses constructions.

Et voilà pourquoi le problème des déformations plastiques variables avec le temps s'est imposé à l'attention des constructeurs dès que l'expérience les a conduits à se rendre compte du rôle joué dans leurs constructions par les états de coaction.

C'est surtout dans la technique du béton armé, et à la suite de l'introduction de la précontrainte, qu'on a été conduit à se préoccuper des variations que l'état de coaction auquel elle donne naissance peut subir à cause de la plasticité successive des matériaux.

La possibilité que le principe de superposition nous offre d'analyser ce phénomène faisant abstraction des différents systèmes de charges auxquels la construction peut être soumise pendant tout le temps dans lequel se manifestent les déformations plastiques dont il est question, simplifie d'une manière considérable les calculs qui, s'il n'en était pas ainsi, seraient pratiquement inabordables.

Le passage au domaine des applications techniques (auquel nous faisons allusion tout à l'heure) suppose naturellement la connaissance des coefficients de fluage, connaissance que seule l'expérience peut nous offrir.

Un échantillon prismatique du matériau sera dans ce but soumis à une sollicitation uniforme suivant son axe; on peut alors étudier l'allure du phénomène dans le temps, soit sous une charge constante en mesurant les variations de la longueur du prisme, soit à longueur constante en mesurant les variations de la charge.

On aboutit immédiatement à la détermination de ce que M. Franco Levi a appelé la déformation unitaire spécifique de fluage  $\bar{\varepsilon}_0(t)$ , liée au coefficient  $f(t)$  par la relation

$$f(t) dt = E \frac{d\bar{\varepsilon}_0}{dt} dt,$$

E étant le module élastique du matériau.

Dans les travaux de M. Levi <sup>(3)</sup> on trouvera de remarquables exemples d'application à la résolution de problèmes concrets.

---

<sup>(3)</sup> *Fluage, plasticité, précontrainte*, Paris, 1951.



M. **RAOUL COMBES** fait hommage d'un *Exposé des activités* de l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer pour les années 1948-1949-1950.

### DÉSIGNATIONS.

MM. **MAURICE JAVILLIER**, **ALBERT CAQUOT**, **LOUIS DE BROGLIE**, **GABRIEL BERTRAND**, **MAURICE DE BROGLIE**, **ÉMILE SCHRIBAUX**, **GEORGES DURAND-VIEL**, **ROBERT ESNAULT-PELTERIE**, **JOSEPH PÉRÈS**, **ALBERT PORTEVIN**, **ALBERT PÉRARD**, **PIERRE JOLIBOIS**, **LOUIS HACKSPILL**, **PAUL PASCAL**, **PIERRE CHEVENARD**, **RENÉ BARTHÉLEMY**, **GEORGES DARRIEUS**, **GEORGES POIVILLIERS**, **JACQUES TRÉFOUËL**, **GUSTAVE RIBAUD**, **CHARLES DUFRAISSE**, **HIPPOLYTE PARODI**, **MAURICE ROY** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 13 octobre 1951 au Conservatoire National des arts et métiers, pour commémorer le cent-cinquantième anniversaire de la fondation de la **SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE**.

### CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui désigner un de ses Membres qui fera partie de la COMMISSION CHARGÉE D'EXAMINER LA QUESTION DE LA HAUTEUR DU DIAPASON.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques ou extrait de la Connaissance des Temps pour l'an 1952*, Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins.

2° Une série de publications du PALAIS DE LA DÉCOUVERTE concernant les *Conférences* faites en 1950 et 1951.

3° *A Manual of the Geology of India and Burma*. Third Edition revised and largely rewritten, by Sir EDWIN H. PASCOE. Vol. I.

4° Instituto nacional de nutricion (Caracas). *Album grafico*.

5° Institut für Weltwirtschaft an der Universität Kiel : *Die Weltwirtschaft* mitte 1951.

6° *Veröffentlichungen des Astronomischen Rechen-Instituts zu Heidelberg*. N<sup>os</sup> 1, 2.

7° CO<sub>2</sub>. *La Revue de la Carboglace*. N<sup>o</sup> 1.



8° *Pacific Journal of Mathematics* (Californie). Vol I, n° 1.

9° Universidad de Buenos Aires. Facultad de ciencias exactas, físicas y naturales. *Contribuciones científicas*. Serie A : *matemática*, Vol. I, n°s 1, 2, 3. Serie B : *física*, Vol. I, n°s 1, 2. Serie E : *geología*, Tomo I.

10° Académie bulgare des sciences. *Izvestia*. Section des sciences techniques et physico-mathématiques. Série physique. Tome I.

11° Institut géographique national. Nivellement général de la France. *Réseaux de 1<sup>er</sup> 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ordres. État d'avancement du réseau de 4<sup>e</sup> ordre au 1<sup>er</sup> janvier 1951.*

12° Id. *Tableau I. Nouvelle triangulation de la France. État d'avancement au 1<sup>er</sup> janvier 1951.*

13° Id. *France : Carte au 20 000°. Édition en couleurs. — Carte au 50 000° en couleurs. — Id. Édition en relief. — Carte au 80 000°; Situation des révisions. — Carte au 200 000°.*

14° Id. *Algérie-Tunisie : Carte au 50 000°.*

15° Id. *Maroc : Carte au 50 000°. — Carte au 100 000°.*

TOPOLOGIE. — *Détermination des  $p$ -puissances réduites de Steenrod dans la cohomologie des groupes classiques. Applications.* Note de MM. **ARMAND BOREL** et **JEAN-PIERRE SERRE**, présentée par M. Jacques Hadamard.

N. E. Steenrod <sup>(1)</sup> a introduit récemment de nouvelles opérations cohomologiques, les  $p$ -puissances réduites, qui généralisent ses  $i$ -carrés. Nous montrons ici comment on peut les déterminer dans la cohomologie des groupes classiques, et nous en déduisons l'inexistence de sections dans de nombreux espaces fibrés associés à ces groupes. Application aux champs de vecteurs unitaires et aux structures presque complexes des sphères.

1. *Les  $p$ -puissances réduites de Steenrod.* — Steenrod définit dans <sup>(1)</sup> des homomorphismes  $St_p^i : H^q(X, Z_p) \rightarrow H^{q+i}(X, Z_p)$ , où  $X$  est un polyèdre,  $p$  un nombre premier, et où  $0 \leq i \leq q(p-1)$  <sup>(2)</sup>. On a

$$St_p^0(x) = \lambda_{p,q} x \quad (q = \deg x, \lambda_{p,q} \not\equiv 0 \pmod{p}), \quad St_p^{q(p-1)}(x) = x^p,$$

et, si  $p \neq 2$  :

$$St_p^{2i}(x, y) = \pm \sum_{j+k=i} St_p^{2j}(x) \cdot St_p^{2k}(y).$$

Ces opérations commutent avec les applications continues, et, à une constante non nulle près, avec le cobord des suites exactes de cohomologie, donc avec la transgression des espaces fibrés.

<sup>(1)</sup> *Reduced powers of cohomology classes*, Cours professé au Collège de France en mai 1951, à paraître aux *Annals of Math.*

<sup>(2)</sup> Nous notons  $St_p^i$  l'opération  $D_{pq-i}^p$  de Steenrod ; ainsi  $St_p^i = Sq^i$ .



Enfin, si  $x \in H^2(X, \mathbb{Z})$ , et si  $x'$  est l'élément de  $H^2(X, \mathbb{Z}_p)$  canoniquement défini par  $x$ , on a

$$\text{St}_p^i(x') = 0 \quad \text{si } 0 < i < 2p - 2 \quad (^3).$$

2. *Détermination des  $p$ -puissances dans certains groupes de Lie.* — Soient  $G$  un groupe de Lie compact connexe,  $T$  un tore maximal de  $G$ ,  $N$  le normalisateur de  $T$  dans  $G$ ,  $\Phi = N/T$ ,  $B_G$  un espace classifiant pour  $G$ ,  $S_G$  et  $S_T$  les algèbres de cohomologie  $H(B_G, \mathbb{Z}_p)$  et  $H(B_T, \mathbb{Z}_p)$ . Rappelons que  $S_T$  est isomorphe à une algèbre de polynômes à  $l$  variables  $x_1, \dots, x_l$  de degré 2,  $l$  étant le rang de  $G$ . Si  $G$  est sans  $p$ -torsion,  $H(G, \mathbb{Z}_p)$  est une algèbre extérieure engendrée par des éléments absolument transgressifs (<sup>4</sup>); il suffit donc de connaître les  $\text{St}_p^i$  de ces générateurs, ce qui, par transgression, se traduit par le calcul analogue dans  $S_G$ .

Si en outre  $G/T$  est sans  $p$ -torsion,  $S_G$  s'identifie à  $I_G \otimes \mathbb{Z}_p$ , où  $I_G$  désigne le sous-anneau de  $H(B_T, \mathbb{Z})$  formé des éléments invariants par  $\Phi$  (<sup>5</sup>). Il suffit donc de calculer les  $\text{St}_p^i$  dans  $S_T$ ; comme ce dernier anneau est engendré par les  $x_i$  qui sont de degré 2, ceci ne présente pas de difficulté, vu les résultats rappelés au n° 1 (<sup>6</sup>).

3. *Cas du groupe unitaire  $U(n)$ .* — L'algèbre  $H(U(n))$  est engendrée par des éléments absolument transgressifs  $P_1, \dots, P_n$  de degrés 1, 3,  $\dots$ ,  $2n-1$ ;  $\Phi$  est le groupe des permutations des  $n$  éléments  $x_1, \dots, x_n$ , et les images par transgression des  $P_i$  sont, modulo des sommes d'éléments décomposables, les  $C_i = \Sigma x_1 \dots x_i$  (<sup>7</sup>). On a donc (<sup>8</sup>)

$$\text{St}_p^{2k(p-1)}(\Sigma x_1 \dots x_i) = (-1)^{i+k} \Sigma x_1^p \dots x_k^p x_{k+1} \dots x_i.$$

Exprimant le deuxième membre à l'aide des fonctions symétriques élémentaires, on écrira

$$\Sigma x_1^p \dots x_k^p x_{k+1} \dots x_i = b_p^{k,j} \Sigma x_1 \dots x_j + \dots \quad (j = i + k(p-1)),$$

où les termes non écrits sont des produits. L'entier  $b_p^{k,j}$  est bien déterminé par cette formule, et peut être calculé (par exemple, on a  $b_p^{1,j} = j \bmod p$ ). On obtient en définitive :

(<sup>3</sup>) Ce résultat a d'abord été démontré par Wu Wen-Tsün.

(<sup>4</sup>) A. BOREL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2392.

(<sup>5</sup>) A. BOREL, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 569.

(<sup>6</sup>) On remarquera que, dans les cas étudiés ici,  $\text{St}_p^i = 0$  si  $i \not\equiv 0 \bmod 2(p-1)$ ; c'est du reste un cas particulier d'un résultat non publié de Thom.

(<sup>7</sup>) Nous notons un polynôme symétrique par son terme générique précédé du signe  $\Sigma$ ; ainsi  $\Sigma x_1$  désigne  $x_1 + x_2 + \dots + x_n$ .

(<sup>8</sup>) Dans ce cas particulier, notre méthode revient à calculer les  $\text{St}_p^i$  dans la grassmannienne complexe, ce qui avait été fait par Wu Wen-Tsün par une autre méthode (non publié).



THÉOREME 1. — Avec les notations données ci-dessus, on a

$$St_p^{2k(p-1)}(\mathbf{P}_l) = (-1)^{l+k+1} \left[ \frac{p}{2} \right]! b_p^{k,j} \cdot \mathbf{P}_j.$$

Les calculs précédents, appliqués aux classes de Chern  $\mathbf{G}_i$  d'une sphère presque complexe, donnent :

COROLLAIRE. — Les sphères  $S_2$  et  $S_6$  sont les seules sphères admettant une structure presque complexe.

4. *Champs de vecteurs unitaires.* — Munissons  $C^n$  d'un produit scalaire hermitien  $\langle X, Y \rangle$ , et soit  $S_{2n-1}$  la sphère unité de  $C^n$ . Nous dirons que  $k$  vecteurs  $X_1, \dots, X_k$  d'origine  $X_0 \in S_{2n-1}$  forment un *k-repère unitaire tangent* à  $S_{2n-1}$  si  $\langle X_i, X_j \rangle = \delta_{i,j}$  ( $i, j = 0, 1, \dots, k$ ). La variété de ces repères est homéomorphe à  $U(n)/U(n-k-1)$ , sa cohomologie est appliquée biunivoquement dans celle de  $U(n)$  et le théorème 1 permet donc d'y déterminer les  $St_p^l$ . Utilisant alors le fait évident qu'un espace fibré  $E$  de base  $S_{2n-1}$  n'a pas de section si l'image de la classe fondamentale de la base dans  $H(E)$  s'exprime par des  $St_p^l$  (ou des cup-produits) à partir d'éléments de degrés inférieurs, on obtient :

THÉOREME 2. — S'il existe un champ continu de *k-repères unitaires tangents* à  $S_{2n-1}$ ,  $n$  est divisible par l'entier  $N_k = \prod_p p^{1+h_p}$ , où le produit est étendu à tous les nombres premiers  $p$ , et où  $h_p$  désigne le plus grand entier  $h$  tel que  $(p-1)p^h \leq k$ .

COROLLAIRE. — La fibration  $SU(n)/SU(n-1) = S_{2n-1}$  n'a pas de section ( $n \geq 3$ ).

Exemples. —  $N_1 = 2$ ,  $N_2 = 12$  : pour  $k=1$ ,  $n$  pair est aussi une condition suffisante, comme on sait ; par contre nous ignorons si, pour  $k=2$ , il en est de même de  $n$  divisible par 12 : en particulier, existe-t-il un champ de deux repères unitaires tangents à  $S_{23}$  ?

5. *Autres applications.* — Les résultats du n° 2 s'appliquent aussi aux groupes  $Sp(n)$  et, pour  $p \neq 2$ , aux groupes  $SO(n)$  [on peut également passer par l'intermédiaire des calculs déjà faits pour  $U(n)$ ]. Outre les analogues symplectiques des théorèmes 1 et 2, on obtient :

THÉOREME 3. — Les fibrations  $Sp(n)/Sp(n-1) = S_{2n-1}$  ( $n \geq 2$ ),  $Spin(7)/G_2 = S_7$ ,  $Spin(9)/Spin(7) = S_{15}$  n'ont pas de section.

Remarques. — 1° En particulier  $Sp(2)/S_3 = S_7$  n'a pas de section, d'où un élément  $\neq 0$  de  $\pi_6(S_3) \otimes \mathbb{Z}_3$ .

2° On peut trancher entre les deux possibilités données à la fin de (°) pour  $H(F_4, \mathbb{Z}_3)$  et voir ainsi que  $F_4$  a de la 3-torsion.

3° Une méthode analogue à celle du n° 2 permet de calculer les  $Sq^l$  dans les groupes orthogonaux et de retrouver le théorème de Steenrod-Whitehead sur les champs de vecteurs tangents aux sphères.

---

(°) A. BOREL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1628.



CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Évaluation stochastique de l'erreur dans les formules d'interpolation.* Note (\*) de M. CHARLES BLANC, présentée par M. Gaston Julia.

Au lieu de chercher une borne supérieure de l'erreur d'interpolation, on peut étudier la distribution de cette erreur pour une famille de fonctions distribuées en probabilité. On a pris ici pour famille de fonctions les translatées d'une fonction donnée; la variance de l'erreur s'exprime alors au moyen de la fonction d'autocorrélation de cette fonction.

1. En général, l'évaluation de l'erreur dans une interpolation se fait en cherchant une borne supérieure de la valeur absolue de cette erreur, en fonction d'une borne supérieure d'une dérivée de la fonction considérée. Dans les applications, cette évaluation est en général illusoire, la dérivée en question ne pouvant souvent pas être évaluée, ou même n'existant pas; en outre, cette façon de procéder ne permet pas de faire une comparaison entre les différentes méthodes d'interpolation.

On peut aborder la question d'une autre manière. Au lieu de prendre un certain ensemble de fonctions (celles par exemple dont telle dérivée existe et est bornée en valeur absolue par un nombre  $A$ ) et de chercher une borne de l'erreur pour cet ensemble, on prend un ensemble de fonctions distribué en probabilité (donc une fonction aléatoire) et l'on cherche la distribution de l'erreur, qui est alors une variable aléatoire.

Prenons l'ensemble des translatées d'une fonction réelle, intégrable et bornée,  $f(t)$ , soit les fonctions  $f(t+x)$ ,  $x$  étant le paramètre de distribution, variant de  $-\infty$  à  $+\infty$ ; on pose que la probabilité d'un ensemble  $E$  de valeurs de  $x$  est  $\lim_{X \rightarrow \infty} (1/2X) \int_{-X}^X \varphi(x) dx$ ,  $\varphi(x)$  étant égale à  $1$  sur  $E$  et à zéro en dehors. La moyenne de  $f(x)$  est alors

$$m[f(x)] = \lim_{X \rightarrow \infty} \frac{1}{2X} \int_{-X}^X f(x) dx;$$

on pose  $r(h) = m[f(x)f(x+h)]$  [fonction d'autocorrélation de  $f(x)$ ] et l'on suppose que :

1°  $m[f(x)] = 0$ ;

2°  $r(h)$  existe pour tout  $h$ ;

3°  $r(h)$  est continue pour  $h = 0$ ; on pose  $r(0) = \sigma^2$ .

---

(\*) Séance du 10 septembre 1951.



Alors la moyenne, la variance et la covariance de grandeurs aléatoires liées linéairement à  $f(x)$  se calculent au moyen des valeurs de  $r(h)$  seulement.

2. Appliquons ces remarques à l'interpolation linéaire. Considérons l'interpolation linéaire des translatées de  $f(t)$  dans  $(0, a)$ ; l'erreur est donnée par

$$g(x) = f(x + \theta a) - [(1 - \theta)f(x) + \theta f(x + a)]$$

d'où l'on tire immédiatement

$$m[g(x)] = 0$$

$$m[g^2(x)] = 2(1 - \theta + \theta^2)\sigma^2 + 2(1 - \theta)r(\theta a) - 2\theta r[(1 - \theta)a] + 2\theta(1 - \theta)r(a).$$

Supposons que  $r(h)$  possède, pour  $h > 0$ , un développement asymptotique suivant les puissances entières positives de  $h$ :

$$r(h) \sim \sigma^2(1 + \alpha_1 h + \alpha_2 h^2 + \dots);$$

on en déduit un développement asymptotique de  $m[g^2(x)]$ :

$$m[g^2(x)] \sim \sigma^2[-2\theta(1 - \theta)\alpha_1 a + 4\theta^2(1 - \theta)^2\alpha_2 a^2 + 6\theta^2(1 - \theta)^2\alpha_3 a^3 + \dots];$$

si la fonction  $f(t)$  est suffisamment régulière (si les discontinuités sont assez rares), on a  $\alpha_1 = 0$ , d'où il résulte que la variance est alors de l'ordre de  $a^3$ . Si  $f'(x)$  existe (sauf peut-être en quelques points assez rares), on a  $\alpha_2 = 0$ , et la variance est de l'ordre de  $a^4$ .

3. On peut faire les mêmes calculs à propos de toutes les formules d'interpolation. Pour l'interpolation parabolique dans  $(0, a)$ , on a par exemple, pour  $0 \leq \theta \leq 1/2$ ,

$$\begin{aligned} m[g^2(x)] \sim 2\sigma^2[1 - 3\theta(1 - \theta)(1 - 2\theta)^2] + 2\theta(1 - \theta)(1 - 2\theta)^2 \left[ 4r\left(\frac{a}{2}\right) - r(a) \right] \\ - 2 \left[ (1 - \theta)(1 - 2\theta)r(\theta a) + 4\theta(1 - \theta)r\left(\frac{a}{2} - a\theta\right) - \theta(1 - 2\theta)r(a - a\theta) \right] \end{aligned}$$

d'où le développement asymptotique

$$m[g^2(x)] \sim \sigma^2[-2a\theta(1 - \theta)(1 - 2\theta)\alpha_1 + 2a^3\theta^2(1 - \theta)(1 - 2\theta)^2\alpha_3 + \dots].$$

On peut dès lors comparer la variance de l'erreur pour l'interpolation linéaire et pour l'interpolation parabolique, puisque cette variance s'exprime dans les deux cas au moyen des mêmes paramètres statistiques. On remarque par exemple que si  $\alpha_3 \neq 0$ , la variance de l'erreur est du même ordre de grandeur dans les deux interpolations.



PYROTECHNIE. — *Sur la détonation des explosifs secondaires par étincelle électrique et remarques sur une Note de MM. James et Jacques Basset sur le même sujet* <sup>(1)</sup>. Note de M. RUDI SCHALL, présentée par M. Georges Darrieus.

La pulvérisation du bloc de paraffine contenant l'explosif ne peut pas être considérée comme un critère de détonation. En effet, les essais que nous avons effectués ont montré que, d'une part, l'hexogène ne détonait pas dans les conditions décrites par MM. Basset et que, d'autre part, la poudre noire, qui ne détone jamais, pulvérisait le bloc de paraffine.

Dans une Note précédente <sup>(2)</sup>, MM. J. et J. Basset avaient constaté qu'un comprimé d'explosif secondaire, placé sur le trajet d'une étincelle électrique, pulvérise le bloc si la décharge a une énergie suffisante. De cette pulvérisation du bloc au-dessus d'un certain seuil d'énergie, les auteurs précités ont cru pouvoir conclure que la décomposition de la pastille s'était faite suivant le mode détonant.

En utilisant un dispositif différent, permettant de photographier le phénomène et de montrer le passage de la déflagration à la détonation proprement dite, nous avons montré <sup>(3)</sup> que, même des étincelles plus puissantes que celles utilisées dans les essais de MM. Basset, produisent d'abord une déflagration qui, dans les conditions favorables réalisées (à dessein) par notre dispositif, peut se transformer en détonation. Nous avons suggéré en même temps que la pulvérisation du bloc de paraffine pouvait ne pas être un critère suffisant pour juger du mode de décomposition.

Dans une Note récente <sup>(4)</sup>, les Auteurs précités, d'une part, critiquent notre mode opératoire et, d'autre part, insistent sur la valeur du critère qu'ils ont utilisé.

Sur la valeur du critère de détonation de MM. Basset, nous avons fait les observations suivantes :

1° Dans le dispositif expérimental décrit par ces Auteurs, nous avons utilisé une pastille de poudre noire très fine de 30 mg comprimée à 5 000 kg : cm<sup>2</sup>. Amorcée par une étincelle faible, la poudre noire brûle et laisse le bloc de paraffine intact. Avec une étincelle forte, qui à elle seule laisse le bloc intact, on observe la pulvérisation du bloc. Le seuil de l'énergie d'amorçage correspond à la décharge d'un condensateur de 0,4  $\mu$ F sous 25 kV. Comme il est bien connu que la poudre noire ne saurait détoner <sup>(4)</sup>, mais peut seulement

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1649.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 706.

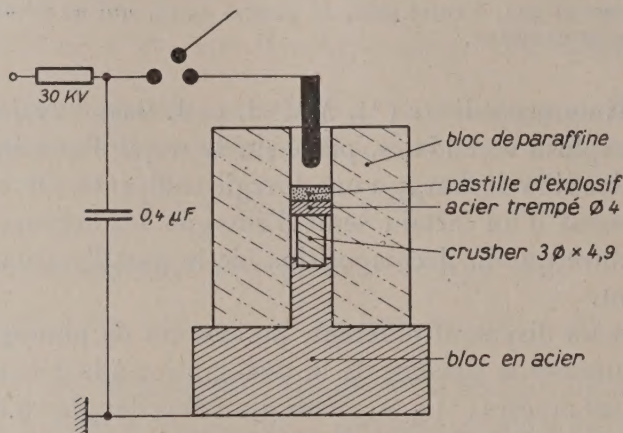
<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 759.

<sup>(4)</sup> Voir par exemple : STETTBACHER, *Spreng-und Schiesstoffe*, Zurich, 1948, p. 20.



déflagrer à une vitesse plus ou moins grande, la pulvérisation du bloc de paraffine n'est pas un critère suffisant de détonation.

2° Nous avons ensuite modifié le dispositif de MM. Basset en remplaçant la tige de cuivre inférieure par un crusher en cuivre (diamètre : 3 mm; longueur : 4,9 mm) surmonté d'un piston en acier trempé (voir *figure*). Dans ce dispositif nous avons utilisé des pastilles d'hexogène et d'azoture d'argent de 50 mg environ et des étincelles assez fortes pour que la pulvérisation du bloc



de paraffine soit assurée par la décomposition de l'explosif (mais bien entendu pas par l'étincelle seule). Dans ces conditions, comme, d'une part, on est sûr que l'azoture d'argent détone et que, d'autre part, l'hexogène est l'explosif le plus puissant, si l'hexogène détone, la déformation du crusher doit être plus forte avec l'hexogène qu'avec l'azoture d'argent. Nous avons au contraire observé que l'hexogène ne donne pas de déformation mesurable<sup>(\*)</sup>, alors que l'azoture d'argent produit une compression permanente du crusher de 0,5 à 0,6 mm.

Nous pouvons donc conclure que dans les conditions décrites par MM. Basset, l'hexogène ne détone pas.

Pour étudier la détonation d'explosifs secondaires par des étincelles électriques, on peut donc utiliser :

soit la méthode que nous avons précédemment décrite et qui a l'avantage incontestable, en visualisant l'ensemble du phénomène, d'en permettre l'analyse détaillée;

soit le mode opératoire de MM. Basset dans lequel le critère de détonation serait l'écrasement du crusher et non plus la pulvérisation de l'enveloppe.

(\*) Les bavures produites par l'étincelle limitent l'exactitude de la mesure à 0,01 mm environ.



CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Décomposition thermique du propionaldéhyde gazeux entre 690 et 770° K.* Note (\*) de MM. **ANDRÉ FRANÇOIS BOYER** et **MICHEL NICLAUSE**, présentée par M. Paul Pascal.

Tandis que la décomposition thermique de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  a donné lieu à de très nombreuses recherches, celle de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  n'a été l'objet que de peu de travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>; d'après ceux-ci, la cinétique de pyrolyse de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  serait très différente de celle de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

Nous allons montrer qu'en fait, à des températures inférieures à 780° K environ, la pyrolyse de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  pur et sa décomposition sensibilisée par le diacétyle ont des caractéristiques cinétiques très voisines de celles observées dans les réactions correspondantes de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>.

Nos expériences ont été effectuées entre 690 et 770° K, à des pressions initiales de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  comprises entre 100 et 250 mm Hg. La réaction est suivie manométriquement par la méthode statique dans une ampoule en pyrex de 182 cm<sup>3</sup> de volume et de rapport surface/volume égal à 1,24 cm<sup>-1</sup>.

1. *Pyrolyse du propionaldéhyde pur.* — La réaction est homogène et donne naissance à un mélange presque équimoléculaire  $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$  (la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  conduit à  $\text{CO} + \text{CH}_4$ ) et à de petites quantités de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2$  (croissantes avec la température).

Nos expériences montrent que la vitesse initiale  $v_0$  de pyrolyse homogène de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  pur entre 690 et 770° K peut être représentée par la relation

$$(I) \quad v_0 = 1,45 \cdot 10^{13} (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0^3 e^{-\frac{50,300}{1,98T}}$$

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0$  : concentration initiale en mole (volume molaire)<sup>-1</sup>;

$v_0$  en mole  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (volume molaire)<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

La relation (I) représente très bien également les deux séries d'expériences effectuées par Winkler, Fletcher et Hinshelwood <sup>(2)</sup> aux deux plus basses températures (772 et 782° K) du domaine exploré par eux, alors que ces auteurs attribuent à la réaction un ordre 1 à toute température.

2. *Pyrolyse du propionaldéhyde sensibilisée par le diacétyle.*

(\*) Séance du 17 septembre 1951.

<sup>(1)</sup> G. N. HINSHELWOOD et H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 113, 1926, p. 221.

<sup>(2)</sup> G. A. WINKLER, C. J. M. FLETCHER et G. N. HINSHELWOOD, *Ibid.*, A 146, 1934, p. 345.

<sup>(3)</sup> M. LETORT, *J. Chim. phys.*, 34, 1937, p. 265.

<sup>(4)</sup> A. F. BOYER et M. NICLAUSE, *J. Chim. phys.* (sous presse).



Nous avons étudié systématiquement la pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  accélérée par addition de petites quantités de diacétyle dans le même domaine de température (690-770° K) que précédemment et à des concentrations en diacétyle comprises entre 0,1 et 4 % en volume.

La réaction est homogène et l'analyse des gaz de décomposition est très voisine de celle obtenue dans la pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  pur.

En désignant, toutes autres choses égales par ailleurs, par  $v_0$  la vitesse initiale de pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  pur et par  $v_0''$  la vitesse initiale de pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  en présence d'une petite quantité de diacétyle, nos résultats expérimentaux sont bien représentés par la relation :

$$(II) \quad v_0'' = (v_0^2 + v_0'^2)^{\frac{1}{2}}$$

avec

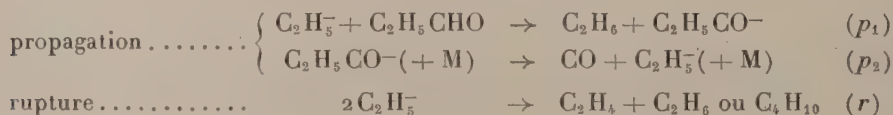
$$(III) \quad v_0' = 1,8 \cdot 10^{15} (\text{diacétyle})_0^{\frac{1}{2}} (C_2H_5CHO)_0^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{52\,000}{1,98T}}$$

Les concentrations initiales étant exprimées en mole (volume molaire)<sup>-1</sup> et les vitesses initiales en mole  $C_2H_5CHO$  (volume molaire)<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

3. *Discussion.* — L'effet accélérateur du diacétyle montre qu'il est possible d'induire par des radicaux libres, dès 690° K, la décomposition en chaînes de  $C_2H_5CHO$ .

Les résultats précédents conduisent à interpréter également la pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  pur par un mécanisme en chaînes par radicaux libres, et non par un mécanisme moléculaire (1), (2).

Ils sont compatibles avec l'hypothèse (5) que l'addition de diacétyle fait apparaître un second processus d'initiation des chaînes, mais ne modifie pas la nature des processus de propagation et de rupture :



La formation de traces de  $CH_4$  indiquerait que le processus d'initiation (décomposition de  $C_2H_5CHO$  ou de  $CH_3COCOCH_3$ ) donne naissance à des radicaux  $CH_3^-$ , qui disparaissent par le processus :



Les petites quantités de  $C_2H_4$  et  $H_2$  proviendraient des processus :



qui, dans nos conditions expérimentales ( $T \leq 770^\circ K$ ), seraient de peu d'importance devant le processus ( $p_1$ ).

---

(5) Cette hypothèse permet de retrouver, par le calcul, la relation (II).



Le mécanisme de pyrolyse de  $C_2H_5CHO$  semble donc analogue, jusqu'à  $780^\circ K$  environ, à celui de  $CH_3CHO$ . Mais il serait compliqué, à plus haute température, par l'instabilité thermique du radical  $C_2H_5\dot{C}$ , comme le suggère l'examen des résultats de Winkler, Fletcher et Hinshelwood <sup>(2)</sup> au delà de  $790^\circ K$ .

La présente étude fera l'objet d'une publication détaillée.

**MAGNÉTOCHIMIE.** — *La délocalisation électronique dans les composés cancérigènes.* Note de MM. **ADOLPHE PACAULT** et **JEAN HOARAU**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un de nous a montré en développant la systématique magnétochimique de Pascal que la susceptibilité magnétique des composés organiques polynucléaires était approximativement calculable par additivité. Plus récemment, nous avons confirmé l'efficiencia du diamagnétisme dans l'appréciation de la délocalisation électronique et de l'anisotropie magnétique qui lui est liée. La délocalisation électronique est mesurée par un terme négatif  $\Lambda$ , différence entre les susceptibilités mesurées et calculées. On a démontré que pour l'anisotropie magnétique des molécules uniaxes  $\Delta K = 3\Lambda$ . Pour les molécules aromatiques ayant  $b$  noyaux benzéniques on définit un coefficient  $\Lambda_{RB}$  qui mesure la délocalisation relative par rapport au benzène.  $\Lambda_{RB} = 15,1b + \Lambda$  ( $\Lambda_{\text{benzène}} = -15,1$ ).

L'un de nous a déjà signalé en 1946 que certains composés aromatiques présentaient une dépréciation diamagnétique anormale ( $\Lambda_{RB}$  positif) concomitante d'un caractère biologique particulier : le caractère cancérigène.

Nous apportons aujourd'hui, dans la série des benzanthracènes, un ensemble de résultats nouveaux qui confirment nos assertions premières.

Le tableau I réunit la susceptibilité mesurée  $\bar{K}$ ; la susceptibilité calculée  $K_c$  par la systématique révisée; le coefficient de délocalisation  $\Lambda_{RB}$ ; le même coefficient de délocalisation calculé par rapport à l'anthracène  $\Lambda_{RA} = \Lambda_{RB} + 4,1$  ( $\Lambda_{RB}$  anthracène =  $-4,1$ ) pour faciliter les comparaisons dans cette série de dérivés de l'anthracène et enfin l'activité cancérigène déduite de l'action de ces composés appliqués par badigeonnage externe sur des souris.

On constate que les composés cancérigènes ont tous, à des degrés divers, un coefficient  $\Lambda_{RA}$  positif et supérieur à 3 (le dérivé 6 fait seule exception) tandis que les dérivés non cancérigènes ont un coefficient négatif ou faiblement positif. Il ne semble pas y avoir de relation directe entre la valeur numérique de  $\Lambda_{RA}$  et la plus ou moins grande activité cancérigène de ces composés comme il apparaît dans le Tableau II où ils sont classés par  $\Lambda_{RA}$  croissant.

Il est bien évident qu'un seul critère physicochimique ne peut décider des propriétés biologiques d'un composé chimique; il semble cependant nécessaire que ce dernier affecte une structure électronique particulière. Elle est magnétiquement décelable et principalement caractérisée par une relocalisation des électrons  $\pi$  plus ou moins importante et par conséquent par une anisotropie

TABLEAU I.

N <sup>os</sup> .	Composés.	—K.	—K <sub>e</sub> .	A <sub>RB</sub> .	A <sub>RA</sub> .	Activité cancérogène.
1	anthracène .....	134,5	131,4	—4,1	0	inactif
2	naphtacène.....	Ma 167,0	168,1	—1,1	—	»
3	1.2-benzanthracène.....	N 172,5	168,1	—4,4	—0,3	»
4	3'.méthyl 1.2.benzanthracène .....	N 182,0	180,3	—1,7	—2,4	»
5	7 méthyl 1.2benzanthracène.....	N 181,9	»	—1,6	2,5	»
6	2' » .....	N 171,5	»	8,8	12,9	»
7	4 » .....	N 171,5	»	8,8	12,9	faiblement actif (*)
8	3 » .....	N 176,0	»	4,3	8,4	»
9	6 » .....	N 176,4	»	3,9	8,0	»
10	5 » .....	N 179,0	»	1,3	5,4	actif (*)
11	9 » .....	N 178,8	»	1,5	5,6	»
12	10 » .....	N 180,4	»	—0,1	4,0	»
13	9.10-diméthyl 1.2-benzanthracène.....	N 185,0	192,5	7,5	11,6	très actif (*)
14	2 méthyl cholanthrène.....	194,0	199,1	5,1	9,2	très actif (*)
15	3.5-diméthyl cholanthrène.....	R 208,0	211,3	3,3	7,4	?
16	6.8-diméthyl 1.2-benzanthracène.....	R 193,0	192,5	—0,5	3,6	?
17	4'.9.10.-triméthyl 1.2-benzanthracène....	M 200,0	204,7	4,7	8,8	?
18	6.7.9.10-tétraméthyl 1.2-benzanthracène...	M 209,0	216,9	7,9	12,0	?
19	1.2.5.6-dibenzanthracène.....	195,4	205,8	10,4	14,5	actif
20	1.2.3.4.5.6-tribenzanthracène.....	M 231,0	243,5	12,5	16,6	»
21	1.2.3.4.5.6.7.8-tétabenzanthracène.....	M 269,5	281,2	11,7	15,8	?
22	5.8-diméthyl 1.2.6.7-dibenzophénanthrène.	M 232,0	230,2	—1,8	—	?

(\*) Activité croissante.

Toutes les susceptibilités sont données au facteur 10<sup>-6</sup> près.

TABLEAU II.

N <sup>os</sup> .	A <sub>RA</sub> .	Activité.	N <sup>os</sup> .	A <sub>RA</sub> .	Activité.	N <sup>os</sup> .	A <sub>RA</sub> .	Activité.
22.....	—1,8	?	10.....	5,4	+	13.....	11,6	++
3.....	—0,3	—	11.....	5,6	+	18.....	12,0	?
1.....	0	—	15.....	7,4	?	6.....	12,9	—
2.....	1,1	—	9.....	8,0	+	7.....	12,9	+
4.....	2,4	—	8.....	8,4	+	19.....	14,5	+
5.....	2,5	—	17.....	8,8	?	21.....	15,8	?
16.....	3,6	?	14.....	9,2	++	20.....	16,6	+
12.....	4,0	+						

magnétique beaucoup plus faible que celle qu'aurait ce composé aromatique s'il était effectivement la juxtaposition des noyaux benzéniques qui le constituent

Pour 6 composés, l'activité cancérogène ne nous est pas connue. Les résultats magnétiques précédents conduisent à penser que les dérivés 15, 17, 18, 21 sont actifs et le dérivé 22, inactif. Le dérivé 16 doit être inactif ou très peu



actif. Les dérivés 17 et 18 doivent avoir une activité de l'ordre de celle de 13, mais un peu plus faible. L'étude biologique des dérivés 17, 18, 21, 22 est en cours au pavillon du Cancer; le professeur Lacassagne confirmera ou infirmera nos prévisions (<sup>1</sup>).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction condensatrice de l'oxyde de mésityle 1.1.2.2.4-pentaméthyl, 3-acétylcyclopentène ou désoxymésityloxyde*. Note de MM. **MARIAN KOLOBIELSKI** et **JOSEPH WIEMANN**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours de recherches entreprises en vue de démontrer la structure, attribuée à des produits obtenus par réduction condensatrice de l'oxyde de mésityle (<sup>1</sup>), le corps appelé désoxymésityloxyde a pu être obtenu pur, et sa structure établie; c'est le 1.1.2.2.4-pentaméthyl, 3-acétylcyclopentène.

Ce composé, qui prend naissance dans certaines conditions, avec d'autres produits dans la réduction duplicative par voie chimique et électrolytique de l'oxyde de mésityle (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), provient ici de la déshydratation d'un produit cristallisable, obtenu lui-même dans cette réduction (<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>6</sup>), de formule brute  $C_{12}H_{22}O_2$  (I) ( $E_{14}$  115-116°,  $F$  46°, 25), dont la structure n'est pas encore sûre.

La déshydratation se fait sous l'influence de la chaleur et plus facilement en milieu acide. Le corps obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éthanol, l'éther et l'acétone, possédant l'odeur du camphre; c'est une cétone cyclopenténique de composition  $C_{12}H_{20}O$  [ $C$  % 80,14;  $H$  % 11,11 pour 80,00 et 11,11 calculé indice d'iode 136 pour 141 calculé;  $E_D$  96°;  $n_D^{19}$  1.4750,  $D_4^{19}$  0.9095; d'où R. M. 55,72 pour 54,96 calculé].

Les fréquences Raman des liaisons éthylénique et cétonique se trouvent à 1617  $cm^{-1}$  (FF) et 1655  $cm^{-1}$  (FF), l'abaissement est dû à la conjugaison de la double liaison éthylénique et du groupe carbonyle.

Cette cétone (II) donne une semicarbazone ( $C_{13}H_{23}ON_3$ ;  $C$  % 65,86;  $H$  % 9,74;  $N$  % 17,79 pour 65,82; 9,70 et 17,72 calc;  $F$  166-165°, 5), une

(<sup>1</sup>) Les professeurs M. S. Newman de Ohio State U. (N), R. H. Martin de l'U. libre de Bruxelles (M), Byron Riegel de Northwestern U. (R) et M. Marschalk (Ma) nous ont confié les produits étudiés.

(<sup>1</sup>) J. WIEMANN et CH. GLACET, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 923.

(<sup>2</sup>) C. HARRIES, F. HÜBNER, *Liebigs Annalen*, 296, 1897, p. 295.

(<sup>3</sup>) LAW, *Journ. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1016.

(<sup>4</sup>) VOGEL, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 598.

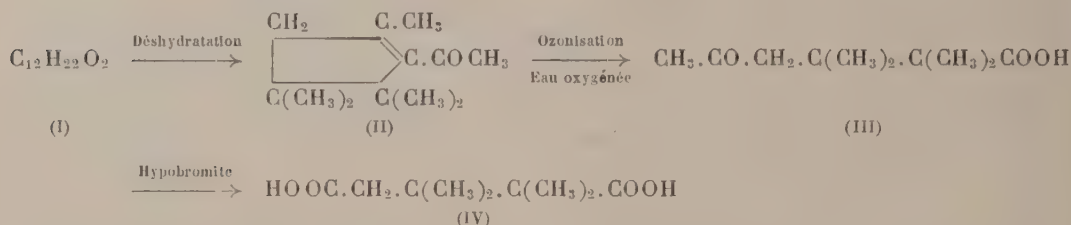
(<sup>5</sup>) CH. GLACET, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 480.

(<sup>6</sup>) CH. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 16.

oxime ( $C_{12}H_{21}ON$ ; C % 73,40; H % 10,73; N % 7,13 pour 73,84; 10,77 et 7,18 calc; F. 67-68°; une 2.4-dinitrophényldrazone ( $C_{18}H_{23}O_4N_4$ ; C % 59,70; H % 6,61; N % 15,34 pour 60,00; 6,67 et 15,55 calc., F 109-110° sous forme de cristaux rouges).

La structure a été établie par dégradation systématique; après ozonisation et oxydation consécutive par l'eau oxygénée, on obtient un produit visqueux, l'acide 1.1.2.2-tétraméthyl-4 acétylbutyrique  $C_{10}H_{18}O_3$  (III); la faible quantité obtenue n'a pu nous permettre de purifier ce nouvel acide cétonique; nous l'avons caractérisé par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone ( $C_{16}H_{22}O_6N_4$ ; C % 52,43; H % 6,13 et N % 15,49 pour 53,04; 6,08 et 15,47 calc; F 189-190°; cristaux jaunes). Cet acide oxydé par l'hypobromite de sodium a donné l'acide 1.1.2.2-tétraméthyl-1 glutarique (IV) <sup>(7)</sup>. ( $C_9H_{16}O_4$ ; C % 57,37 et H % 8,50 pour 57,47 et 8,51 calc; F 144°).

On peut schématiser ainsi les réactions étudiées :



Harriès et Hübner <sup>(2)</sup> ont essayé d'établir la structure de (II) à partir d'une oxime  $C_{12}H_{20}NOH$ ,  $H_2O$  (F 156°-157°) par dégradation, mais en réalité, c'était l'oxime de (I),  $C_{12}H_{22}ONOH$ , comme nous l'avons montré (C % 67,60; H % 10,91 et N % 6,43 pour 67,60; 10,80 et 6,57 calculé; F 158°). Vogel <sup>(1)</sup> avait déjà supposé que cette oxime provenait d'un produit de formule brute  $C_{12}H_{22}O_2$ ; donc, la structure du désoxymésityloxyde restait à établir d'une façon définitive; c'est l'objet de cette Note.

#### CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de l'acide mellique.*

Note (\*) de M. MARCEL CHAIGNEAU, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons montré que les différents modes de préparation de l'acide mellique à partir des diverses variétés de carbone donne des résultats peu concordants. Nous avons alors tenté d'obtenir cet acide en modifiant la synthèse effectuée par Friedel et Crafts à partir de l'hexaméthylbenzène.

<sup>(7)</sup> INGOLD et SHOPP, *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 401, 407, 408.

(\*) Séance du 17 septembre 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 657.



Ce carbure a été aisément préparé en faisant passer une solution de phénol dans l'alcool méthylique sur de l'alumine activée, à la température de 360° et en atmosphère d'anhydride carbonique. Le produit brut a été purifié par sublimation dans le vide. Son analyse a donné les résultats suivants : trouvé %, C 88,88-88,28; H 11,01-11,12; calculé %, C 88,22; H 11,18, F 166°.

A l'aide de ce carbure nous avons obtenu le dérivé hexabromé  $C_6(CH_2Br)_6$  par l'action de 26 cm<sup>3</sup> de brome sur 9,75 g d'hexaméthylbenzène dans 225 cm<sup>3</sup> de bromure d'éthylène, à l'ébullition pendant 20 h. Par refroidissement, le produit cristallise et se dépose au fond du ballon. Il suffit de le filtrer et de le faire recristalliser dans le bromure d'éthylène pour avoir le corps pur avec un rendement de 94 % (trouvé %, C 22,46-22,43; H 1,86-1,86; Br 75,18; calculé %, C 22,67; H 1,90; Br 75,43), F 298°.

La transformation en hexaacétate a été réalisée en chauffant et en agitant au bain-marie bouillant pendant 5 h, 30,80 g d'hexabromométhylbenzène avec 47 g d'acétate de potassium dans 375 g d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans 7,500 l d'eau et l'on abandonne 12 h en agitant de temps en temps. On filtre et l'on purifie par dissolution dans l'alcool absolu. Le rendement est de 91 % en  $C_6(CH_2OCOCH_3)_6$  (trouvé %, C 56,36-56,10; H 5,97-5,84; calculé %, C 56,47; H 5,92), F 167-168°.

Le dérivé alcoolique correspondant  $C_6(CH_2OH)_6$  a été préparé par saponification dans l'alcool absolu bouillant de 20,40 g d'hexaacétate par 360 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique normale d'hydroxyde de potassium (3 h). Après dilution par 600 cm<sup>3</sup> d'eau et repos de 48 h à la température du laboratoire, on obtient le produit cristallisé en aiguilles longues et fines. La purification est faite par recristallisation dans l'eau et l'opération donne un rendement de 94 % (trouvé %, C 55,57-55,40; H 6,96-6,90; calculé %, C 55,80; H 7,03), F 311°. Ces transformations successives ont été faites en nous inspirant des travaux de Backer<sup>(2)</sup>. Enfin, c'est par l'oxydation de cet hexahydroxyméthylbenzène que nous avons obtenu l'acide mellique.

Cette oxydation a été tout d'abord effectuée par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Dans un becher, on met en suspension 16,70 g d'hexahydroxyméthylbenzène dans environ 200 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute une solution contenant 78 g de permanganate de potassium et 10 g d'hydroxyde de potassium pour 3,500 l d'eau. Le mélange qui s'échauffe légèrement est abandonné pendant quatre jours. On le porte au bain-marie bouillant et l'on réduit l'excès de permanganate par l'alcool méthylique. Après refroidissement, la solution de mellate de potassium est séparée par filtration de l'oxyde de manganèse formé. Le filtrat et les eaux de lavage sont réunis et le tout est alors concentré au bain-marie. L'acide mellique est ensuite isolé sous forme de mellate de plomb d'où on le régénère par l'hydrogène sulfuré. Après

(2) *Rec. Trav. ch. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 833.



séparation du sulfure de plomb, la solution abandonnée, par évaporation, un résidu d'acide mellique avec un rendement de 33 %. C'est le mellate d'ammonium  $C_6(CO_2NH_4)_6 \cdot 4OH_2$ , obtenu à partir de ce produit qui a été analysé (trouvé %, C 28,10-27,61; H 6,36-6,18; calculé %, C 27,91; H 6,28).

L'oxydation permanganique s'avère trop violente comme dans le cas où on l'utilise directement sur l'hexaméthylbenzène. Le rendement est encore faible et la séparation ainsi que le lavage des oxydes de manganèse constituent une suite d'opérations de longue durée. Nous avons donc cherché un procédé plus simple et plus rapide, évitant la coupure du noyau benzénique. C'est avec l'acide nitrique de densité 1,17 que nous avons atteint notre but.

Le mode opératoire est le suivant. Dans un erlenmeyer, on pèse 7,40 g d'hexahydroxyméthylbenzène, 75 g d'eau et l'on ajoute 75 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique de densité 1,33. On porte ce mélange au bain-marie bouillant. La réaction ne démarre qu'après 15 mn environ, lorsque la température atteint 88°, et ne dure que quelques minutes. La solution parfaitement limpide ainsi obtenue est mise à évaporer dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique. On reprend alors par l'eau et l'on concentre dans le vide en présence d'acide sulfurique et de chaux sodée pour éliminer les dernières traces d'acide nitrique. Le rendement de cette oxydation est de 99,7 %.

Les résultats de l'analyse de cet acide,  $C_6(CO_2H)_6$ , sont les suivants : trouvé %, C 41,90-42-25; H 1,80-1,82; calculé %, C 42,12; H 1,77, F 286°.

Ce produit nous a servi à préparer du mellate d'ammonium qui a été lui aussi analysé : trouvé %, C 28,06; H 6,13.

Enfin, l'examen des spectres de rayons X a confirmé l'identité entre cet acide mellique et celui obtenu à partir d'un mellate d'aluminium naturel provenant de Toula (Russie) mis à notre disposition par M. le Professeur Orcel.

En résumé, l'acide mellique peut être préparé avec un rendement très satisfaisant par transformations successives de l'hexaméthylbenzène en dérivé hexabromé, celui-ci en hexaacétate, puis en hexahydroxyméthylbenzène, lequel a permis d'obtenir un corps pur avec un rendement de 80 %.

#### CHIMIE ORGANIQUE. — *Le benzyl-3 cyano-2 naphтол-1.*

Note (\*) de M. **ROBERT BUCOURT**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans l'étude de certaines des propriétés chimiques du benzyl-3 cyano-2 naphтол-1, il est fait mention d'une réaction de Bucher anormale; celle-ci est accompagnée d'un arrachement de la fonction nitrile. Cette dernière fonction, parfaitement résistante à l'hydrolyse, réagit cependant facilement sur le phényllithium pour donner la cétimine correspondante, qui, elle-même, n'a pu être hydrolysée.

Dans une application (1) à un cas particulier d'une nouvelle méthode de

(\*) Séance du 17 septembre 1951.

(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2061.



synthèse de composés naphtacéniques mésodisubstitués en péri, le benzyl-3 cyano-2 naphthol-1, Ia, a été décrit comme corps intermédiaire dans la suite des opérations qui conduit à des corps aminohydroxylés, et dihydroxylés, en péri du naphtacène. J'ai entrepris la préparation de quelques dérivés de ce naphthol nitrilé, Ia, dans le dessein d'aboutir ultérieurement à de nouveaux corps naphtacéniques.

*a. Réactions de l'hydroxyle.* — J'ai tout d'abord tenté de remplacer l'hydroxyle du naphthol Ia par un groupement aminé en utilisant la méthode classique de Bucherer. Mais cette réaction se révèle difficile, puisqu'elle commence à se manifester à partir de 170° seulement et avec une vitesse extrêmement lente. De plus, elle n'aboutit pas à la naphtylamine attendue, dérivée du naphthol, Ia, mais à la benzyl-3 naphtylamine-1, II; ( $C_{17}H_{14}N$ ), la fonction nitrile ayant été arrachée au cours de la réaction. Cette naphtylamine, II, obtenue ainsi, se présente sous forme d'une huile, difficilement cristallisable, que je n'ai pas cherché à isoler puisqu'elle est immédiatement transformée à froid par l'anhydride acétique en son dérivé acétylé III, ( $C_{19}H_{16}ON$ ), facilement purifiable par recristallisation dans l'oxyde de butyle. Ce dérivé, III, forme de petites aiguilles d'un blanc neige présentant le phénomène de dimorphisme caractérisé par le double point de fusion suivant : 1<sup>er</sup>  $F_{inst}$  166° suivie de recristallisation. 2<sup>e</sup>  $F_{inst}$  190-191°.

Par chauffage du naphthol Ia, avec de l'acétamide à 260°, on obtient rapidement l'échange de l'hydroxyle par la fonction amine, mais encore, ici, accompagné de la perte du groupement nitrile. Dans ce cas on obtient un mélange de naphtylamine II et de son dérivé acétylé III. Pour obtenir le dérivé acétylé III, seul, on fait réagir l'acétamide en présence d'un peu d'anhydride acétique.

Mais le naphthol Ia se comporte normalement à l'acétylation. Celle-ci peut être obtenue par court chauffage du naphthol à l'ébullition dans l'anhydride acétique. Le benzyl-3 cyano-2 acétoxy-1 naphthalène Ib ( $C_{20}H_{15}O_2N$ ) ainsi préparé, se présente sous deux formes cristallines non solvatées (dimorphisme) : l'une en fines aiguilles (cyclohexane)  $F_{inst}$  123°, 5-124°, 5 et recristallisation; l'autre en prismes rhomboédriques (alcool propylique)  $F_{inst}$  138-138°, 5.

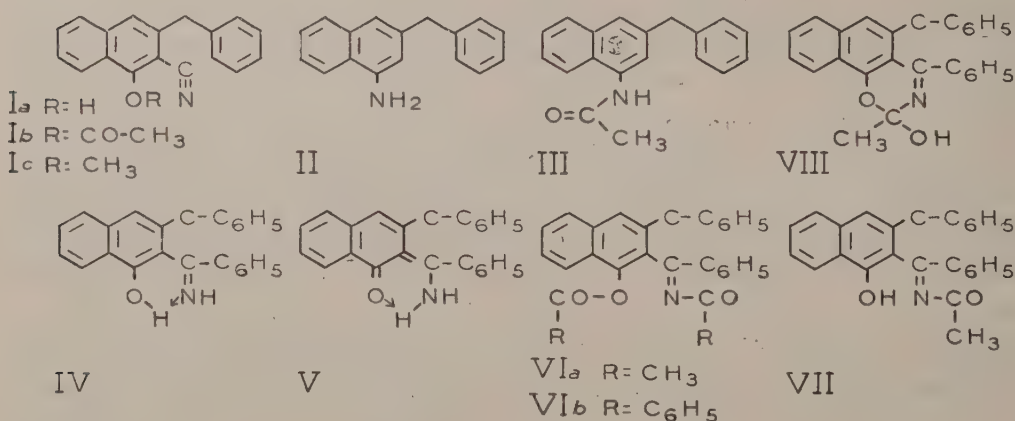
La méthylation du naphthol a été réalisée par action du diazométhane. Le benzyl-3 cyano-2 méthoxy-1 naphthalène Ic ( $C_{19}H_{15}ON$ ) obtenu manifeste également des propriétés de corps dimorphe. Par recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux on obtient le plus souvent de petits hexagones  $F_{inst}$  61°, mais il arrive aussi que l'on ait des bâtonnets allongés, fondant instantanément à 54°, avec resolidification, pour fondre à nouveau à 61°, comme les hexagones.

*b. Réaction de la fonction nitrile.* — Le naphtonitrile Ia s'est révélé très résistant à l'hydrolyse. Il ne m'a jamais été possible de préparer l'acide ou l'amide correspondants.

Le phényllithium réagit sur le naphtonitrile Ia pour donner la phénylcétimine IV, ( $C_{23}H_{19}ON$ ), corps en aiguilles jaune canari (benzène),  $F_{\text{inst}}$  199-200°. Les essais d'hydrolyse de cette cétimine en la cétone correspondante n'ont pas abouti<sup>(2)</sup>.

Traitée par l'anhydride acétique à 100°, la cétimine IV donne le dérivé diacétylé VIa, ( $C_{28}H_{23}O_3N$ ) incolore présentant le dimorphisme avec double point de fusion (hexane) : 1<sup>er</sup>  $F_{\text{inst}}$  129-130°; 2°  $F_{\text{inst}}$  142-143°. Ce dérivé diacétylé se dissout dans la potasse méthylique à froid en donnant immédiatement le corps monoacétylé VII, ( $C_{26}H_{21}O_2N$ )  $F_{\text{inst}}$  150-151° dont les propriétés amphotères très nettes permettent de conclure, en toute vraisemblance, à la présence sur l'azote de l'acidyle restant. Cependant il doit être réservé, pour ce corps, l'éventualité d'une constitution cyclisée telle que celle représentée par VIII pour interpréter certains faits relatifs aux cyclisations.

L'action prolongée de la potasse méthylique sur le dérivé monoacétylé VII l'hydrolyse en cétimine IV. D'autre part, l'anhydride acétique ramène le dérivé monoacétylé VII au dérivé diacétylé VIa.



Le composé dibenzoylé VIb, ( $C_{38}H_{27}O_3N$ ) peut être préparé par traitement de la cétimine à l'ébullition d'une solution benzénique de chlorure de benzoyle. C'est un corps incolore formé de petites aiguilles rassemblées en touffes  $F_{\text{inst}}$  154-155°.

La forte coloration, inattendue de la cétimine IV, opposée à l'absence totale de couleur de ses dérivés acylés, doit être attribuée à l'existence d'un cycle chélaté, à la constitution duquel la structure orthoquinonique V apporterait une importante contribution.

(<sup>2</sup>) Une cétimine très analogue récemment décrite (M<sup>lle</sup> J. CHAUVELIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2458), s'est montrée de même passablement résistante à l'hydrolyse.



MINÉRALOGIE. — *Sur la présence d'une palygorskite à Tafraout (Maroc).*

Note de M<sup>lle</sup> SIMONNE CAILLÈRE, présentée par M. Charles Mauguin.

Un curieux minéral papyracé, recueilli par les soins du Bureau de Recherche et de Prospection Minière de Rabat a été donné au Muséum National d'Histoire Naturelle, par M. l'abbé C. Gaudetroy. Cet échantillon a été prélevé à 20 km au Sud-Ouest de Tafraout, région de Tahala (Maroc). Il se trouvait là dans les déblais d'un puits à eau, d'environ 30 m de profondeur, creusé dans un granite renfermant des traces d'une minéralisation cuprifère (chalcoppyrite et cuprite).

L'échantillon se présente sous forme d'une plaque, de 17 cm de long, 12 cm de large et 1 cm d'épaisseur, relativement dure, d'une couleur blanche et dont l'aspect rappelle celui d'un carton. Sa nature fibreuse apparaît cependant assez nettement sur les bords. L'étude microscopique montre en effet qu'il s'agit d'un minéral fibreux bien cristallisé, assez pur qui englobe seulement quelques rhomboèdres de calcite. Les fibres ne présentent aucune direction préférentielle. Elles ont une extinction droite, une biréfringence faible et un signe d'allongement positif. Leur indice moyen, mesuré par immersion dans l'acétophénone a pour valeur 1,53.

La courbe thermique différentielle révèle des crochets endothermiques nets à 100° et à 250°. A 480° et à 540°, se placent deux autres inflexions également endothermiques. Enfin on note à 900° un accident exothermique. L'allure de cette courbe rappelle celle des palygorskites, toutefois il faut remarquer que l'on n'observe pas de dédoublement aussi net dans le phénomène se situant vers 500°; il se trouve seulement amorcé dans le diagramme du minéral de Le Vigan (<sup>1</sup>).

L'étude faite à l'aide de la thermobalance Chévenard révèle jusqu'à 200° une perte de 9 %, entre 200 et 400° une diminution de poids de 3,5 %. Enfin, entre 400° et 700° le minéral laisse échapper 6,5 % d'eau. Au delà et jusqu'à 1000°, l'échantillon perd encore 1,5 % de son poids initial. Au total on enregistre une perte de 20,5 %. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par H. Longchambon (<sup>2</sup>) avec une palygorskite de Simféropol (Crimée).

L'analyse chimique exécutée sur une autre prise d'essai, triée aussi soigneusement que possible, a donné les résultats suivants :  $\text{SiO}_2$  52,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,8;  $\text{FeO}$  0,8;  $\text{CaO}$  2,2;  $\text{MgO}$  8,4;  $\text{H}_2\text{O} + 10,6$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 9$ ; total : 100,0.

Il s'agit là d'un silicate alumineux et magnésien, dont la composition est voisine de celle du minéral, décrit par A. Fersman (<sup>3</sup>), provenant de la rive

(<sup>1</sup>) S. CAILLÈRE, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 59, 1936, p. 352-374.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 672.

(<sup>3</sup>) *Mém. Acad. Sc. Saint-Petersbourg*, 8<sup>e</sup> série, 32, 1913, p. 323-365.

droite de l'Oka, en amont de Nijni-Novgorod. Elle est également très comparable à celle d'une palygorskite recueillie à Taoudeni (Sahara occidental) <sup>(4)</sup> et de la terre d'Attapulgius, pour laquelle il avait été proposé le terme d'Attapulgit <sup>(5)</sup>.

Le diagramme de rayons X fait en utilisant la poudre du minéral montre une équidistance principale de l'ordre de 10,5 Å. Cette première raie est la plus forte. Il en existe un certain nombre d'autres que l'on retrouve avec les mêmes caractères d'intensité dans le diagramme du minéral d'Attapulgius.

Le carton de montagne de Tafraout est donc un aluminosilicate magnésien hydraté et l'ensemble des propriétés signalées ci-dessus permet de le classer dans le groupe des palygorskites.

Cet échantillon est intéressant car c'est la première fois que l'on signale un gisement de ces curieux minéraux au Maroc. Quant à son origine elle est tout à fait différente de celles des palygorskites du Sahara et d'Attapulgius. La première a été rencontrée sous forme de lits dans les sédiments calcaires, et la seconde résulte d'après P. F. Kerr <sup>(6)</sup> de l'altération en milieu lagunaire d'une montmorillonite.

La présence de la palygorskite à Tafraout ne peut s'expliquer que par des actions hydrothermales postérieures à la mise en place du granite et ayant provoqué la minéralisation cuprifère de celui-ci.

Il y aurait lieu de rapprocher ces conditions de gisement de celles des lassalites de Messonial en Mercœur (Haute-Loire) et de Can Pey, près Arles-sur-Tech (Pyrénées-Orientales) décrites par G. Friedel <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>. Ces minéraux qui doivent être rattachés au groupe des palygorskites <sup>(1)</sup>, <sup>(3)</sup>, nom plus ancien dans la littérature <sup>(9)</sup> que celui de lassalite et même de pilolite <sup>(10)</sup>, se trouvent en effet dans des filons minéralisés associés à la stibine et à la barytine pour celui de la Haute-Loire, et à la blende dans celui des Pyrénées-Orientales.

---

<sup>(4)</sup> S. CAILLÈRE, *C. R. LXXII<sup>e</sup> Congrès Soc. Sav.*, 1939, p. 147.

<sup>(5)</sup> J. DE LAPPARENT, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 481.

<sup>(6)</sup> *Bull. Soc. Fr. Min.*, 24, 1901, p. 12-14.

<sup>(7)</sup> *Bull. Soc. Fr. Min.*, 30, 1907, p. 80-83.

<sup>(8)</sup> *Amer. Min.*, 22, 1937, p. 534-550.

<sup>(9)</sup> T. V. SŠAFTCHENKOV, *Verh. der Russisch-Kaiserlichen Min. Gesells. Saint-Petersbourg*, 1862, p. 102.

<sup>(10)</sup> M. F. HEDDLE, *Min. Mag.*, 2, 1879, p. 206-219.



GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur les terrasses fluviales et lacustres de la Dombes et de la Saône*. Note (\*) de M. **PHILIBERT RUSSO**, présentée par M. Paul Fallot.

Une série de recherches hydrogéologiques dans la Dombes et la Bresse m'a permis d'établir un millier de cotes, en affleurements ou en sondages, des assises pliocènes et quaternaires de ces régions. Ces observations complètent et parfois modifient celles exposées par M. Delafond et Ch. Depéret, dans leur magistral ouvrage sur la Bresse (<sup>1</sup>).

1° Choissant parmi ces cotes, quelques valeurs caractéristiques, on peut dresser le tableau schématique suivant :

Points des observations Abords de	Pliocène continental.		Quaternaire. Terrasses de					Saône
	Plaisancien.	Villafranchien.	130 m (*).	100 m.	60 m.	30 m.	15 m.	
Dijon.....	233-206	262-207	—	—	—	209	—	—
Nuits.....	229-201	230-213	—	—	—	194	186	171
Beaune.....	210	250-212	—	—	—	186	—	—
Chagny.....	196	210-191	—	—	—	188	184	170
Châlon.....	193-170	216-212	—	—	—	189	184	—
Tournus.....	177-170	201-170	—	—	—	194	185	—
Pont-de-Vaux...	189	194-200	—	—	—	206	182	—
Mâcon.....	—	203	—	—	—	210	182	—
Thoissey.....	225	235-218	—	250	—	200	183	—
Belleville.....	—	228-218	—	—	225	—	180	168
Saint-Georges...	236	—	—	—	232	—	—	—
Villefranche...	232	238-236	—	246	236	—	180	168,8
Trévoux.....	238	292-265	292	269	240	200	180	168,3
Neuville.....	240	290	290	282	—	—	176	167
Miribel.....	240	300	292	289	—	—	—	—

(\*) Cette terrasse de 130 m est le terme le plus ancien du Quaternaire et passe dans notre région au Pliocène fluvial.

2° La plupart des hautes terrasses quaternaires ont à peu près disparu dans le Nord de la région, elles sont mieux conservées dans le Sud. Au Sud-Ouest de Chasselay (Sud de Trévoux) la plus élevée, rattachée, sur la carte géologique au 1/80 000 (feuille de Lyon, — 2<sup>e</sup> édition, — 50 gr 95' N et 2 gr 68' E), au niveau dit de 90-100 m, se raccorde en fait à l'Est de la Saône avec la terrasse villafranchienne de Genay. Les terrasses plus basses qui l'accompagnent sont toutes formées, comme elle et quel que soit

(\*) Séance du 10 septembre 1951.

(<sup>1</sup>) *Les terrains tertiaires de la Bresse et leurs gîtes de lignite et de minerai de fer* (Min. Trav. Publics, Étude des gîtes minéraux de la France, 1898).

leur niveau, de cailloutis et sables argileux jaunes et roux, à gros galets (jusqu'à 20 cm de diamètre), de quartzites alpins, en tout semblables aux cailloutis de la gare de Saint-Germain à *Mastodon arvernensis* et *Elephas meridionalis* ou de Rohecardon à *Mastodon Borsoni* (faune des sables de Chagny), et aux cailloutis également villafranchiens qui couronnent à Trévoux les sables astiens <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Exclusivement formées, dans l'Est, de matériaux venus des Alpes, ces terrasses sont progressivement envahies dans l'Ouest (Basse Azergues), par les cailloutis locaux. Altimétriquement, la plus haute (250 à 290), est au même niveau que le grand arasement des gneiss de Dommartin <sup>(3)</sup> (260-295), le Villafranchien de Trévoux (292 à Genay) ou les cailloutis de Champagne et de Charbonnières (285-305), et de La Tour de Salvagny (310). Les terrasses de Chasselay se rattachent donc lithologiquement, paléontologiquement et altimétriquement au Villafranchien <sup>(3)</sup>.

De ces faits on peut déduire que :

a. Une coupe Nord-Sud faite dans le Pliocène bressan, dessine une courbe ouverte vers le ciel et surtout marquée en approchant de Lyon. Même concavité dans les terrasses quaternaires, surtout marquée dans la plus haute, nulle dans la plus basse.

b. Des mouvements eustatiques marins ni une épirogénie d'ensemble ne peuvent expliquer une telle concavité localisée. Au contraire un mouvement tectonique se prolongeant jusque après l'époque rissienne et manifesté en une zone Est-Ouest couvrant les régions du Mont-d'Or, de la Bordière de Dombes et de la plaine de l'Isère peut la créer.

c. Un tel mouvement peut reconnaître pour origine, outre les actions d'origine alpine, celle des glaciations. Les glaciers quaternaires qui couvraient cette région y provoquaient, par leur poids, une subsidence que leur disparition transforma en exhaussement du socle (*cf.* glacier scandinave).

d. Les alternances de glaciations et de périodes chaudes créant des alternances d'abaissement et d'élévation du socle, permettaient à la Saône d'attaquer horizontalement les assises pliocènes qui, relevées ou abaissées, se présentaient à son arasement à des altitudes successivement plus hautes ou plus basses.

e. La concordance classique entre les glaciations et les terrasses d'alluvionnement explique la concordance d'âge entre terrasses et arasements.

f. Les arasements les plus anciens sont à la fois les plus élevés actuellement et les plus méridionaux.

g. Les terrasses de la Saône dans la région de Lyon et de la Dombes sont, sauf celles post-wurmiennes, des surfaces d'abrasion et non des terrasses d'alluvionnement et d'érosion.

---

<sup>(2)</sup> F. ROMAN, *Géologie lyonnaise*, Les Presses Universitaires de France, Paris, 1926.

<sup>(3)</sup> P. RUSSO, *Bull. Serv. de la Carte géol. de France*, 17, 1948, n° 225, p. 115-121 et 17, 1949, n° 226, p. 67-72.



GÉOLOGIE. — *Les dolérites hercyniennes du Sud Marocain.*

Note (\*) de M. **GEORGES CHaubert**, présentée par M. Paul Fallot.

Les deux grands dykes hercyniens, celui du Tansikht (Jebel Ousouksti) coupant la vallée du Dra et celui du Foum Zguid traversant la Feija et le Bani sont connus depuis la pacification du Sud Marocain. La carte géologique du Maroc au 1/1 500 000 (1936) figure en outre deux sills sur la piste du M'Hammid à la Hammada, ainsi que plusieurs sills importants entre le Zemoul et Tinfouchy étudiés par N. Menchikoff (\*). Les investigations de ces dernières années ont montré que toutes ces dolérites appartiennent à un même système éruptif.

Le dyke de Foum Zguid traverse le chaînon d'El Graara : son cœur précambrien complexe et ses enveloppes cambriennes. Par places, il se divise en plusieurs branches ou est accompagné de filons satellites parallèles. Quand le dyke est large et puissant (Foum Zguid, Tansikht), la roche prend l'allure de gabbro ou parfois de diorite. La structure doléritique n'apparaît alors que sur les bords du dyke. La dolérite forme la totalité du filon quand celui-ci est étroit (moins de 100 m). Ses bordures sont alors formées d'une dolérite compacte à grains très fins.

Plus au Nord-Ouest, on suit le même dyke à travers la structure anticlinale qui borde au Sud, le Dra et le synclinal du J. Kissane. Il se continue ensuite par le dyke de Tansikht (J. Ousouksti), puis traverse les termes successifs du flanc sud du Saghro et semble finalement mourir au milieu des plateaux successifs du Géorgien et du Précambrien III. La longueur connue de ce dyke depuis le Bani jusqu'au Saghro est de 120 km au moins.

Au Sud du Bani, dans les plaines à substratum de schistes du Gothlandien et du Dévonien inférieur, recouvertes de regs puissants, le dyke semble perdre sa belle continuité. On y retrouve néanmoins çà et là des affleurements doléritiques. Au delà, on rentre dans un magnifique système de sills qui accompagnent la double barre gréseuse emsienne et épousent ses plissements. En plus du sill principal, souvent double ou triple, on rencontre d'autres sills, moins importants, injectés plus haut dans le Dévonien moyen. Ce sont presque uniquement des dolérites. Les variétés gabbroïques ou dioritiques sont rares. Parfois, elles revêtent un faciès vacuolaire qui pourrait faire penser aux basaltes doléritiques. Cependant la nature filonienne de ces sills ne présente pas de doute, car on les voit fréquemment recouper les strates.

Le premier ensemble de sills s'étale dans le synclinal de Mrhimima, séparant le Bani de l'anticlinal ordovicien du J. Hamsailikh. On peut le suivre

---

(\*) Séance du 10 septembre 1951.

(1) *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, 3, 1930, p. 104-247.

depuis l'Oued Zguid à l'Est jusqu'au delà de la transversale d'Agadir Tissint (Toufassour) à l'Ouest, soit sur près de 50 km. En suivant la barre emsienne, les sills doléritiques contournent périclinalement le Hamsailikh. On les retrouve en grand nombre dans les plaines qui bordent le Dra (Drehmya) dont le substratum est formé de Dévonien moyen. Les sills sont ici nombreux, mais moins continus, on y rencontre aussi des amas laccolithiques. Au delà du Dra, dans le Dévonien supérieur, puissant de plusieurs milliers de mètres, on retrouve le régime de grands sills très continus : le double sill d'Akeriche allant de Beid er Ras jusqu'à la daya Arhbaro et Hassi el Mellah (au Sud du Rich M'Bidia) a 150 km de long. A quelque distance plus au Sud, au pied de la Hammada du Dra, il est suivi par un autre double sill, moins puissant et moins rectiligne.

Le même régime se retrouve dans les déchirures de la Hammada (Bicibissa, Igma, Zemoul), où le Dévonien supérieur réapparaît à la faveur de l'axe anticlinal du Zemoul étudié en compagnie de R. Lavocat. Signalons en particulier la vaste trainée doléritique du haut Oued Bicibissa-Hassi Mohammed-Ouidane Khzim, puis le double sill allant du Zemoul à Mouilah, en décrivant plusieurs vastes plis. Enfin des dolérites existent aussi dans le Dévonien de Tinfouchy (<sup>1</sup>). Le dernier sill de cette série s'intercale dans les grès struniens de la crête du Tazout que traverse la piste d'Igma à Oum el Assel. Jusqu'à présent je ne connais pas de dolérites dans le Carbonifère (Ouarkziz, Betana).

L'ensemble de ces trois zones injectées de dolérites (synclinal de Mrhimima, plaines du Dra, région de Zemoul-Igma) s'étend sur 200 km d'Est en Ouest et sur près de 150 km du Nord au Sud. Par contre aucune manifestation éruptive n'est connue ni le long du Dra ni le long du Bani entre Agadir Tissint et la mer. Vers l'Est, il faut aller jusqu'au Maïder et à Mecissi (à plus de 200 km) pour retrouver les premiers affleurements de roches vertes qui se développeront au Sud de l'Ougnat et dans le Tafilalet.

D'après N. Menchikoff (<sup>1</sup>) on retrouve une zone injectée semblable au Sud de la Hammada du Dra, au droit d'Aouinet Legra. Elle a près de 100 km d'Est en Ouest et affecte également le Dévonien. Située entre les méridiens d'Igma et de Zemoul, cette zone fait exactement suite à la zone injectée du Nord. Comme dans le Dra aucune dolérite n'est connue ni à l'Est ni à l'Ouest de cette zone. Il est hors de doute que le Dévonien de tout le substratum de la Hammada du Dra est également injecté entre les mêmes méridiens. Ce qui porte la longueur de la zone injectée à plus de 350 km du Nord au Sud.

La relation du dyke de J. Ousouksti — Foun Zguid avec la zone des sill, est évidente. Le dyke nourricier se continue donc tout au long dans le soubassement du Dévonien injecté. Sa longueur peut donc être estimée à près de 500 km, ce qui le rend comparable au grand dyke de la Rhodésie (péridotite et norite). On a ainsi dans le Sud-Marocain un des plus beaux systèmes gabbro-doléritiques du monde.



La mise en place de cet ensemble de dykes et sills a dû avoir lieu lors d'une phase tectonique hercynienne relativement précoce, les sills sont plissés avec la série stratigraphique encaissante. A en juger d'après les dolérites du Tafilalet, certainement contemporaines, la venue serait post-viséenne. Je la considérerais volontiers comme anté-westphalienne <sup>(2)</sup>.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique des régions de Moramanga et Brickaville (Est de Madagascar)*. Note (\*) de M. LOUIS LAPLAINE, transmise par M. Henri Besairie.

Le socle ancien qui forme la quasi-totalité de la région étudiée est constitué par du Précambrien métamorphique (système Androyen) essentiellement migmatitique, parfois granitisé, où l'on sépare plusieurs groupes : Angavo, Mangoro, Manampontsy, Brickaville, qui affleurent en larges bandes méridiennes se succédant d'Ouest en Est. Des intrusions granitiques et gabbroïques ont recoupé le socle à diverses époques.

Le groupe de l'Angavo à l'Ouest du Mangoro, est affecté d'une granitisation importante et montre l'association de migmatites granitoïdes (migmatites à très fort pourcentage quartzofeldspathique) et d'un granite hétérogène, folié, très leucocrate, de caractère monzonitique microclinique à biotite. On rencontre également dans la formation quelques enclaves de migmatites schisteuses résiduelles.

Le groupe du Mangoro, assez réduit, renferme des migmatites rubanées à biotite qui montrent un métamorphisme de catazone et où le faciès malgachitique est fréquent. L'absence de minéraux accessoires alumineux est un des caractères du groupe.

Le groupe du Manampontsy qui couvre 50 % de la région étudiée est formé en majeure partie de migmatites schisteuses à biotite et amphibole qui renferment des bancs graphiteux (dans ces roches, la trame est encore nettement distincte des lits orthoclasiques). La fréquence des minéraux alumineux ou calciques, sillimanite, corindon, grenat, épidote, est caractéristique du groupe et montre une origine paragneissique. Le faciès y varie de la catazone à la mésozone avec gneiss lit par lit prédominants, amphibolites, quartzites et quelques pyroxénites à scapolite; le sommet de la formation, non migmatitique, montre des micachistes, amphiboloschistes et amphibolites à trémolite et actinote.

Le groupe de Brickaville est une importante formation de catazone qui affleure sur une vingtaine de kilomètres de large au milieu du groupe du Manampontsy et s'étend très loin au Nord et au Sud de notre région. Les

---

(2) G. CHOUBERT, *Notes et Mémoires Serv. Géol. Maroc*, n° 83, 1951 (sous presse).

(\*) Séance du 10 septembre 1951.

migmatites granitoïdes qui la constituent sont des roches très feldspathiques, rubanées, parfois ceillées et le plus souvent porphyroïdes avec gros phénoblastes de grenats et amandes de biotite et hornblende verte distribuées en taches alignées; elles sont associées à des malgachites grenues ou rubanées. Cette formation dont l'homogénéité est très grande renferme des enclaves du groupe du Manampontsy (gneiss à graphite en particulier). Le rubanement très accusé et l'abondance des minéraux alumineux confère à ces roches un caractère migmatique et non orthogneissique bien qu'elles présentent à l'analyse une composition de granite monzonitique.

Les roches intrusives comprennent deux batholites de granites francs rattachés au type kalambatréen (Haut Rianila et Sud de Périnet où la roche prend un faciès pegmatitique) et plusieurs venues gabbroïques. Ces dernières montrent des types leucocrates, mésocrates fréquents et mélanocrates, souvent transformés en pyroxénites et amphibolites. Des dykes de dolérite sont particulièrement abondants dans la zone côtière.

Des sédiments du Crétacé supérieur forment une mince bande sur la côte avec calcaires et argiles au Sud passant latéralement à des grès et sables azoïques au Nord. Les grandes coulées basaltiques côtières antésénoniennes n'existent pas ici mais des ankaratrites rattachées au Néogène se sont épanchées dans le secteur Sud-Est.

La tectonique ancienne est simple avec directions de schistosité et foliations subméridiennes, sauf sur le pourtour du batholite de Périnet où les directions ceignent le massif. Les pendages Ouest de 20 à 40° sont les plus fréquents; les pendages Est sont assez rares et plus grands que 45°. Ces observations traduisent une structure en plis dissymétriques à grand rayon de courbure et à versant Est quasi vertical. Une tectonique beaucoup plus récente de fractures a joué à plusieurs reprises, déterminant en particulier l'effondrement de l'Ankay remblayé par des dépôts lacustres néogènes et quaternaires (alluvions sabloargileuses constituant des terrasses d'une épaisseur de 20 à 50 m).

Les gneiss graphiteux du groupe du Manampontsy constituent la grosse richesse minière du pays. Ils ont souvent un important développement en direction mais qui est parfois perturbé par des fractures en touches de piano. L'association sillimanite, grenat et graphite est fréquente. Les minerais sont toujours très fortement altérés et la nontronite, gênante pour l'enrichissement par flottation, n'est pas rare. Dans cette partie orientale de l'île le graphite se présente en paillettes disséminées dans les gneiss et aucun graphite filonien n'a été rencontré. L'or existe dans de nombreux mais peu importants gisements alluvionnaires. Provenant des schistes cristallins eux-mêmes dont il est un constituant normal, il est localisé à la partie supérieure du groupe du Manampontsy au front des migmatites bien marqué par l'apparition des amphibolites. A Marovato et à Grigri, des veines quartzenses interstratifiées dans les migmatites renferment de l'or, soit libre soit combiné à des sulfures (pyrite).



MÉTALLOGÉNIE. — *Découverte du wolfram dans le Massif du Tazzeka (Région de Taza, Maroc)*. Note (\*) de M. **PHILIPPE MORIN**, transmise par M. Paul Fallot.

L'analogie pétrographique des granites du Maroc central, lesquels ont apporté du wolfram, avec le massif granitique du Tazzeka, récemment découvert, a conduit à y rechercher une minéralisation wolframifère.

La découverte de celle-ci, permet de relier les gîtes du Maroc central et ceux de la région d'Hassiane ed Diab (Maroc oriental). La province métallogénique à wolfram liée à des roches granitiques hercyniennes apparaît ainsi continue.

Les roches paléozoïques hautement métamorphiques qui affleurent au signal du Jebel Tazzeka (1979 m) sont connues depuis longtemps; MM. H. Termier et W. Van Leckwijck, en particulier, qui les observèrent en 1935, conclurent à leur genèse par métamorphisme de contact (communication orale).

On ne connaissait cependant pas la roche plutonique responsable de ce métamorphisme. Au cours d'une course en compagnie de MM. E. Raguin, J. Bouladon, Hwang, J. Hindermeyer et M. Meune, nous avons découvert dans la haute vallée de l'Oued Tazzeka, affluent de gauche de l'Oued Kahal, un petit massif granitique ceinturé par un bourrelet métamorphique qui culmine précisément au signal du Tazzeka.

Les roches de ce massif : granite porphyroïde à deux micas, granite leuocrate à muscovite abondante, suggéraient un rapprochement avec celles des massifs d'Oulmès et du Ment (Maroc central), lesquels ont apporté, en particulier, de la tourmaline, des minéraux de wolfram et du mispickel. L'analogie était renforcée, d'une part, par l'abondance de la tourmaline émanée du granite du Tazzeka et, d'autre part, par la découverte, due à M. Raguin, d'un galet de quartz avec muscovite, mispickel et pyrite et provenant de ce massif.

Il apparaissait donc intéressant de rechercher une minéralisation en wolfram dans les filons en bordure du granite.

Effectivement, l'observation de la minéralisation des filons de quartz qui traversent la piste du Jebel Tazzeka au Sud-Est du signal me permit, dès 1947, d'y découvrir la wolframite (<sup>1</sup>). Celle-ci est généralement très oxydée dans les filons en surface et souvent il ne subsiste plus dans le quartz que les cavités résiduelles des cristaux, remplies d'oxyde de fer.

Les nombreux filons ont des puissances très variables, mais généralement faibles. Ils se prolongent parfois dans la roche granitique où ils apparaissent encore minéralisés.

Le granite à muscovite est localisé au Sud et au Sud-Est du massif pluto-

---

(\*) Séance du 10 septembre 1951.

(<sup>1</sup>) Pli cacheté n° 12335 déposé le 4 août 1947 et ouvert à la demande de l'auteur le 10 septembre 1951.

nique et les filons ne semblent minéralisés en wolframite que dans cette partie de la bordure.

La paragenèse actuellement connue comprend, en dehors de la wolframite, le mispickel assez rare, la tourmaline extrêmement abondante non seulement aux épontes de certains filons de quartz, mais à l'intérieur de ceux-ci. La scheelite n'a pas encore été trouvée en place, mais sa présence a été reconnue ultérieurement dans l'échantillon de quartz recueilli par M. Raguin.

Ce massif n'est d'ailleurs pas le seul affleurement de roches granitiques connu dans la région. En effet, en compagnie de MM. P. Fallot et J. Hindermeyer, nous avons observé à Oujjama, à 3 km au Nord-Ouest du signal du Tazeka, un minime affleurement de granite à muscovite distinct du massif précité.

La minéralisation découverte permet de relier les gîtes de wolfram du Maroc central et ceux de la région d'Hassian ed Diab dans le Maroc oriental. La province métallogénique à wolfram liée à des roches granitiques hercyniennes <sup>(2)</sup> apparaît ainsi continue. Des découvertes plus récentes <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> permettent d'ailleurs d'étendre cette province à l'ensemble des roches granitiques du Domaine Atlasique.

**PALÉONTOLOGIE.** — *Étude par diffraction des rayons X de la fossilisation d'ossements préhistoriques.* Note de MM. **MAX ESCALON DE FONTON**, **ROGER MICHAUD** et **GUY PÉRINET**, présentée par M. Charles Mauguin.

Premiers résultats de la détermination de l'âge d'ossements préhistoriques par les spectres de diffraction X.

Établir une chronologie relative des éléments d'un gisement préhistorique constitue souvent une entreprise aléatoire, du fait de l'absence d'élément de comparaison, dans le cas de couches uniques, ou du fait des remaniements postérieurs à leur dépôt, dans le cas de couches multiples.

Dans ces conditions, une étude chronologique valable doit lier un phénomène naturel mesurable à l'évolution diagénétique des gisements préhistoriques.

Nous avons pensé que l'étude de la fossilisation des ossements des habitats préhistoriques, par la diffraction des rayons X, pourrait permettre l'établissement de cette chronologie relative.

Des essais préliminaires ayant mis en évidence de grandes différences dans les spectres X d'ossements plus ou moins fossilisés, nous avons décidé d'utiliser la méthode Debye et Scherrer en rayonnement  $K\alpha$  du Cu filtré par Ni. Cette

---

<sup>(2)</sup> J. AGARD et Ph. MORIN, *Notes Serv. Géol. Maroc*, **11**, 1949, p. 159.

<sup>(3)</sup> F. PERMINGEAT, H. et G. TERMIER, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1155.

<sup>(4)</sup> F. PERMINGEAT, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 92.



méthode présente l'avantage d'utiliser très peu de matière et de laisser intacte la structure d'échantillons souvent rares et de très petites dimensions.

Les ossements examinés, datés stratigraphiquement, provenaient de cavernes creusées dans le calcaire, c'est-à-dire, de gisements ayant subi une diagénèse relativement simple (fossilisation par substitution de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  aux matières organiques, conservation du matériel à l'abri des intempéries, absence d'épigénie ou métasomatose, compliquant les phénomènes).

Pour ce type d'ossements non lessivés, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Les diagrammes étant identiques quelle que soit la portion de l'ossement examinée, la fossilisation ne semble donc pas se faire par pénétration progressive du carbonate de calcium.

2° Les raies du phosphate, larges et diffuses pour les os récents, s'affinent pour les os plus âgés; le degré de cristallinité du phosphate paraît donc croître avec l'âge; nous avons d'ailleurs pu reproduire cet affinement des raies par un traitement thermique approprié, qui correspondrait ainsi à un vieillissement accéléré.

3° Le minéral substituant est toujours de la calcite et jamais de l'aragonite, ou une autre forme de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Cette calcite qui est d'origine minérale puisqu'on n'en voit pas sur les spectres d'os frais, se présente en cristaux plus gros que ceux du phosphate d'origine organique.

4° Le rapport calcite/phosphate, augmente graduellement avec l'âge.

Nous avons ainsi trouvé que le classement des os étudiés, en fonction de leur teneur en calcite, correspond au classement fondé sur la stratigraphie. La méthode présente, par ailleurs, une sensibilité suffisante pour distinguer nettement les os néolithiques des os récents d'une part, des os mésolithiques d'autre part.

Nous espérons augmenter la précision des déterminations par un traitement préalable approprié des ossements.

MYCOLOGIE. — *Caryologie des spores, germinations et mycéliums de quelques Basidiomycètes résupinés (Hydnés et Méruleux)*. Note de M. JACQUES BOLDIN, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons obtenu en cultures polyspermes et étudié cytologiquement 27 espèces réparties dans 10 genres : 3 *Radulum*, 9 *Odontia*, 2 *Mycoleptodon*, 2 *Mycoacia*, 3 *Grandinia*, 1 *Climacodon*, 1 *Sistotrema* ainsi que 4 *Merulius*, 1 *Gyrophana* et 1 *Phlebia*. Notre étude a porté sur les noyaux des spores, des germinations et, lorsqu'ils purent être obtenus, des haplontes.

Quelques cultures d'Odontiées ont été obtenues par C. A. Brown (1)

(1) *Bot. Gaz.*, 96, 1935, p. 640-675.

en 1935 et par R. Biggs <sup>(2)</sup> en 1938, mais aucune étude cytologique de leurs mycéliums n'a été publiée.

*Radulum membranaceum* (Bull.), *orbiculare* Fr. et *quercinum* Fr. ainsi que *Mycoleptodon ochraceum* (Pers.) et *fimbriatum* (Pers.) projettent des spores uninuclées qui germent en donnant des filaments à articles uninuclés; les diplontes sont binuclés et bouclés. *R. orbiculare* montre sur ses mycéliums mono- et polyspermes des rameaux latéraux unicellulaires régulièrement étranglés, rappelant les chainettes pseudo-mycéliennes des levures; ces cellules très caractéristiques se retrouvent dans les carpophores, même s'ils sont très jeunes et corticioïdes. Les 2 *Mycoleptodon* fructifient en culture.

*Odontia floccosa* (B. et G.), *arguta* (Fr.), *bicolor* (Alb. et Schw.), *papillosa* (Fr.) et *crustosa* (Pers.) forment des spores uninuclées qui germent lentement en semis polyspermes pour donner des cultures bouclées à articles binuclés; celles des *O. arguta* et *crustosa* fructifient. *O. alutacea* semble se comporter de même, mais lorsque, après quelques mois de culture, nous avons voulu étudier la cytologie de son mycélium secondaire originellement pourvu d'anses d'anastomose, nous n'avons trouvé que des filaments sans boucles, uninuclés correspondant peut-être à l'haplonte. Nous avons pu obtenir des haplontes des *O. floccosa*, *arguta* et *bicolor* qui se sont montrés uninuclés; cette dernière forme dans toutes ses cultures des oïdies ainsi que de courts rameaux perpendiculaires porteurs d'oxalate en mâcle radiée. *O. corrutaga* (Fr.) et sa var. *pruni* (Lasch.) ont des spores binuclées qui germent très rapidement en donnant des filaments multinuclés et des cultures monospermes munies de boucles rares, souvent incomplètes, sur les plus grosses hyphes ( $\times 6 \mu$ ) fortement cénocytiques; les cultures polyspermes sont identiques et cet *O.* semble donc homothallique. Chez *O. hydroides* (Cooke et Mass.) les spores uninuclées germent difficilement en semis lâches et donnent des mycéliums monospermes cénocytiques (6 à 80 noyaux dans les articles terminaux selon la largeur des hyphes) porteurs de boucles très rares parfois opposées par deux à la même cloison, et que l'on ne peut différencier des cultures polyspermes qui, comme les monospermes, fructifient. *O. Queletii* (B. et G.) projette des spores uninuclées; son diplonte est cénocytique et possède des boucles simples ou opposées, assez fréquentes sur les plus grosses hyphes.

Des spores uninuclées de *Mycoacia uda* (Fr.) naissent des germinations cénocytiques; les articles terminaux des mycéliums monospermes contiennent un ou plusieurs noyaux; on peut déceler des boucles rares dans le mycélium aérien des cultures âgées. Le polysperme forme des filaments cénocytiques qui supportent des hyphes aériennes binuclées et bouclées et fréquemment un hyménium odontioïde rougissant en présence d'ammoniaque. A partir d'une

---

(2) *Mycologia*, 30, 1938, p. 64-78.



seule spore uninucléée de *Mycoacia stenodon* (Pers.) naît un mycélium cénoctyque, sauf dans ses parties aériennes bouclées et à dicaryons, qui est capable de fructifier.

*Grandinia farinacea* (Pers.) et *mutabilis* (Pers.) (= *granulosa*) ont des diplontes binucléés et bouclés; ceux du premier fructifient. *Gr. helvetica* (Pers.) a des spores uninucléées, de même que les articles de ses haplontes; son polysperme est à articles bi, tri ou tétra-nucléés selon que les divisions conjuguées portent sur 2, 3 ou 4 noyaux; les boucles n'existent que sur les plus gros filaments.

*Climacodon septentrionalis* (Fr.) forme des germinations cénoctyques; son diplonte, sans boucles, a des articles terminaux ayant jusqu'à 80 et même plus de 100 noyaux; il forme des chlamydospores.

Les boutures de *Sistotrema sublamellosum* (Bull.) (= *confluens* Pers.) poussent très lentement; leurs hyphes sont bouclées et à dicaryons.

*Merulius tremellosus* (Schrad.) a des spores uninucléées qui sont à l'origine de germinations et d'haplontes cénoctyques; le diplonte qui a ses hyphes aériennes binucléées et bouclées voit les boucles se raréfier dans les filaments submergés et ses articles posséder un nombre plus ou moins élevé de noyaux (on a pu en dénombrer 362 dans un seul article terminal); les divisions nucléaires se font alors isolément ou par petits groupes épars dans un même article; haplonte et diplonte possèdent des chlamydospores. *M. papyrinus* (Bull.) projette des spores binucléées; ses germinations un peu cénoctyques se développent en mycéliums monospermes porteurs de boucles rares, souvent opposées, qui fructifient formant des basidioles binucléées comme les polyspermes. *M. porinoides* (Fr.) a été étudié par R. Kühner et H. C. Yen <sup>(3)</sup> sous le nom de *M. rufus*; ajoutons que ses spores uninucléées gonflent beaucoup pour donner des germinations informes et cénoctyques. Par contre, *M. molluscus* (Fr.) a des spores uninucléées qui ont refusé de germer; par bouturage à partir du carpophore nous avons obtenu un mycélium à dicaryons et à anses d'anastomose constantes, qui forme bientôt des sclérotés rosés, puis noirs et des faisceaux d'hyphes enrobés de résines simulant, à l'œil nu, des crins noirs. *Gyrophana pinastri* (Fr.) a des cultures binucléées bouclées. *Phlebia aurantiaca* (Sow.) a des spores uninucléées, des haplontes cénoctyques porteurs d'oïdiophores ramifiés libérant des oïdies uninucléées; le diplonte forme aussi des oïdies uninucléées portées, ici, par des filaments cénoctyques à boucles inconstantes ou, s'ils sont aériens, binucléés et bouclés.

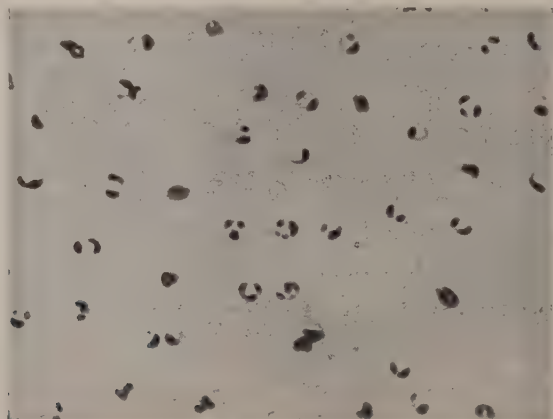
---

(<sup>3</sup>) *Bull. Soc. Mycol. de France*, 63, 1947, p. 159-168.

PÉDOLOGIE. — *Un nouveau germe fixateur de l'azote atmosphérique : Azotobacter lacticogenes*. Note de MM. JACQUES KAUFFMANN et PAUL TOUSSAINT, présentée par M. Raoul Combes.

Isolément d'un nouvel *Azotobacter* se caractérisant par sa morphologie; présence de granulations polaires, et par un certain nombre de particularités physiologiques : pH optimum peu élevé, fermentation lactique, rendement de fixation de l'azote du même ordre que celui de l'*A. chroococcum*.

Un nouveau germe fixateur d'azote atmosphérique a été isolé à partir d'un échantillon de terre provenant de Côte d'Ivoire (région d'Abidjan). Les isoléments et les cultures ont été effectués sur le milieu salin de Winogradsky<sup>(1)</sup> glucosé à 1 g % et additionné de carbonate de calcium à 0,2 g %. Ce germe se distingue nettement des *Azotobacter chroococcum*, *agilis* et *vinelandii* par un certain nombre de particularités morphologiques et physiologiques.



*Azotobacter lacticogenes*.  
Gross. 2000. — Coloration à l'érythrosine.

C'est un coccus de 1 à 2  $\mu$  de diamètre, immobile, présentant des granulations mono- ou pluripolaires visibles à l'état frais. Ces granulations sont nettement mises en évidence par coloration à l'érythrosine. Cette caractéristique morphologique le différencie des autres *Azotobacter* qui, eux, ne possèdent pas de granulations polaires. Nous n'avons jamais mis en évidence de kystes dans nos milieux de culture.

Les colonies sont blanches, dures, plissées sur milieu au silico-gel; blanches, bombées et lisses sur gélose. En vieillissant, les cultures prennent une teinte brun-rosé caractéristique.

---

<sup>(1)</sup> *Ann. Inst. Pasteur*, 39, 1925, p. 229.



Cet *Azotobacter* est tué par une température de 56° maintenue pendant 5 mn. La température optimum se situe vers 28°-30°. Les températures limites de croissance sont de 20° et 33°.

Pour l'étude du pH nous avons utilisé des milieux où le carbonate de calcium a été remplacé par du chlorure de calcium à la même concentration (0,2 g %). Les milieux à différents pH ont été obtenus par addition de NaOH ou de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Les mesures simultanées de la croissance (méthode opacimétrique) et du pH (méthode potentiométrique) en fonction de l'âge de la culture permettent de conclure que ce germe acidifie le milieu et que le pH optimum pour sa croissance se situe vers 5,5 : les taux élevés de croissance correspondent, en effet, à un pH voisin de cette valeur. [A noter que le pH optimum des *A. chroococcum* et *vinelandii* est voisin de 7,5 <sup>(2)</sup>].

L'*Azotobacter lacticogenes* produit de l'acide lactique. [Les *Az. chroococcum* et *vinelandii* oxydent complètement le glucose en  $\text{CO}_2$  <sup>(2)</sup>].

Les substances carbonées utilisées sont : glucose, galactose, mannite, saccharose, maltose, xylose, arabinose, lactose, amidon soluble, ainsi que glycérine (très favorable) et alcool éthylique (peu favorable). Par contre, les benzoate, citrate, lactate, acétate et propionate de sodium ne sont pas utilisés, tandis qu'ils le sont par les *Az. chroococcum* et *vinelandii* <sup>(2)</sup>.

Le rendement de fixation de l'azote (azote fixé en milligrammes pour 100 mg de glucose utilisé) a été de l'ordre de 0,5 dans un milieu glucosé à 1 g % et de 1,4 dans un milieu glucosé à 0,1 g %.

En conclusion, l'*Azotobacter lacticogenes* se caractérise surtout par sa morphologie particulière, son pH optimum voisin de 5,5, sa fermentation lactique et ses exigences pour l'utilisation des substances carbonées. Quant au rendement de fixation de l'azote dans un milieu riche en glucose, il est de l'ordre de celui que nous avons obtenu avec l'*Az. chroococcum* dans les mêmes conditions <sup>(3)</sup>.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Observations sur le mécanisme d'action de quelques antivitamines K (dicoumarol, phénylindanedione, diphticol)*. Note (\*) de M. JEAN MORAUX, présentée par M. Maurice Javillier.

Dam et ses collaborateurs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> ont montré récemment que des plasmas de poulets carencés en vitamine K ou dicoumarolés, plasmas dont la

<sup>(2)</sup> J. POCHON et Y. T. TCHAN, *Précis de microbiologie du sol*, 1948, Masson, Paris.

<sup>(2)</sup> J. KAUFFMANN, *Revue générale de Botanique*, 58, 1951.

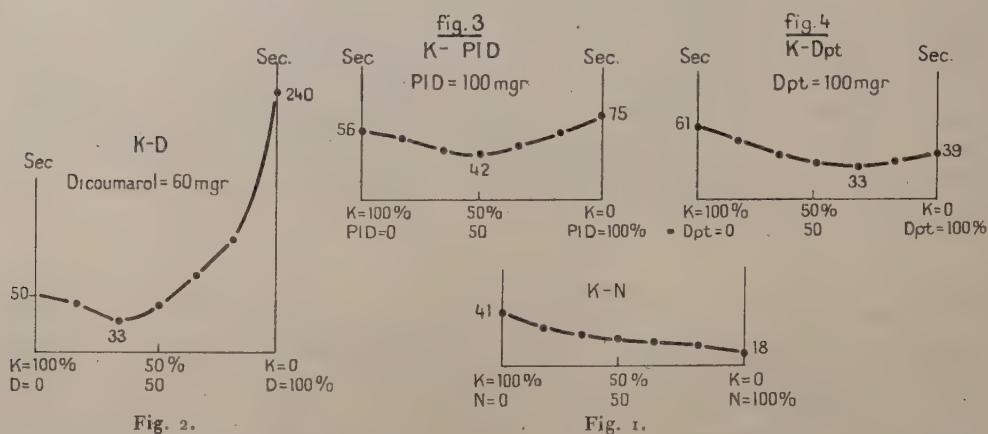
(\*) Séance du 6 août 1951.

<sup>(1)</sup> H. DAM et E. SONDERGAARD, *Biochimico et Biophys. Acta*, 2, 1948, p. 409.

<sup>(2)</sup> O. SORBYE, I. KRUSE et H. DAM, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 549.

<sup>(3)</sup> *Ibid.*, 4, 1950, p. 831.

vitesse de coagulation est notoirement diminuée, présentent, lorsqu'on les mélange, une vitesse de coagulation plus grande, toujours inférieure à celle d'un plasma normal, mais supérieure à celle du plasma coagulant le plus vite. Pour ces auteurs, les plasmas carencés en vitamine K ou dicoumarolés manquent tous deux de prothrombine, mais de plus, le plasma carencé en K manque d'un second composant (facteur  $\epsilon$ ) et le plasma dicoumarolé d'un troisième (facteur  $\chi$ ). Partant de ces données, nous avons, outre le dicoumarol, étudié dans des conditions semblables deux autres anticoagulants : la phénylindanedione et le diphticol (méthylène-*bis*-hydroxynaphtoquinone), signalés et préparés par Meunier, Mentzer et collaborateurs (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>). Les expériences ont été effectuées sur des poulets « Sussex » nourris dès la naissance en éleveuse et partagés en deux groupes : l'un recevant un régime normal, l'autre un régime carencé en vitamine K à base de caséine et levure de bière extraites à l'éther, riz broyé, mélange salin et huile de foie de morue. Après trois semaines, le sang est prélevé par décapitation, sur citrate et sur glace, centrifugé et décanté. Les produits sont administrés per os en suspension dans l'huile en deux fois (24 h puis 8 h avant l'expérience). Les mélanges de plasmas en proportions variables et la détermination de la vitesse de coagulation ont été effectués suivant la technique indiquée par Dam (<sup>1</sup>), technique voisine de celle du temps de prothrombine de Quick mais donnant des temps plus longs.



Divers mélanges ont été effectués, en particulier ceux de plasma de poulets carencés en vit. K (K) avec successivement, du plasma de poulets normaux (N) (fig. 1), traités au dicoumarol (D) (fig. 2), à la phénylindanedione (P. I. D.) (fig. 3) et au diphticol (Dpt) (fig. 4). Dans le premier cas, la vitesse de

(<sup>4</sup>) P. MEUNIER, C. MENTZER et D. MOLHO, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1666.

(<sup>5</sup>) P. MEUNIER, C. MENTZER, BUU HOÏ et CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 284.



coagulation varie régulièrement d'un plasma à l'autre. Au contraire, dans les trois autres cas, on obtient bien un raccourcissement du temps de coagulation, temps qui reste supérieur à celui du plasma normal (20 sec. environ), mais inférieur à celui du plasma coagulant le plus vite. On peut donc penser que la P. I. D. et le Dpt agissent comme le dicoumarol sur la prothrombine et en plus sur un autre facteur. Ce facteur est-il le même ou différent pour chacun des trois corps étudiés? La réponse peut être demandée au comportement des plasmas mélangés comme suit : plasma D + plasma P. I. D., plasma D + plasma Dpt, plasma P. I. D + plasma Dpt. En effet, si le facteur touché n'est pas le même, les courbes obtenues doivent ressembler aux précédentes (*fig. 2, 3, 4*); s'il est identique, les courbes sont continues, sans raccourcissement du temps de coagulation (*fig. 1*). Or, le raccourcissement n'apparaît plus dans aucun cas. On peut donc penser que, outre la prothrombine, un autre et même composant manque dans les trois plasmas. La P. I. D. et le Dpt. agiraient suivant le même mécanisme que le dicoumarol, mais plus faiblement.

Quant à l'identité du facteur touché, elle est actuellement très incertaine d'où la divergence des avis sur ce point <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>.

Quoi qu'il en soit, retenons le fait que 3 anticoagulants répondant à la notion d'antivitamine K de Meunier et Mentzer auraient un mécanisme d'action semblable. Ceci est particulièrement intéressant pour la P. I. D. dont les avantages cliniques sur le dicoumarol ont été déjà signalés à plusieurs reprises <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>, <sup>(11)</sup>, <sup>(12)</sup>.

**BACTÉRIOLOGIE.** — *Action de la cortisone vis-à-vis de l'infection expérimentale avec Salmonella typhi chez la Souris.* Note de MM. **LOUIS CHEDID**, **FERNAND BOYER** et M<sup>lle</sup> **MICHELINE SAVIARD**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action défavorable de la cortisone administrée au cours de diverses infections expérimentales a été signalée à plusieurs reprises. Cependant, cette hormone confère une protection nette à une partie des Souris inoculées avec des doses de *Salmonella Typhi* qui tuent 100% des témoins.

La sensibilité de l'animal à l'infection est augmentée par la surrénalectomie;

<sup>(6)</sup> B. ALEXANDER, A. DE VRIES, R. GOLDSTEIN et G. LANDWEHR, *Science*, **109**, 1949, p. 545.

<sup>(7)</sup> L. B. JACQUES, E. TAYLOR et E. LEPP, *Feder Proceed.*, 1949, p. 81.

<sup>(8)</sup> C. J. BJERKELUND, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **2**, 1950, p. 83.

<sup>(9)</sup> J. L. FAHEY, J. H. OLWIN et A. G. WARE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **69**, 1948, p. 491.

<sup>(10)</sup> K. FÉLIX, I. PENDL, P. PIN et L. ROKA, *Z. Physiol. Chem.*, **284**, 1949, p. 185.

<sup>(11)</sup> J. P. SOULIER et J. GUEGUEN, *C. R. Soc. Biol.*, **141**, 1947, p. 1007.

<sup>(12)</sup> J. J. SIMON, Thèse médecine, Paris, 1950.



la greffe de cette glande ou l'injection d'extraits corticaux rétablit une résistance normale <sup>(1)</sup>.

Les effets de la cortisone et de l'hormone corticotrope (ACTH) administrées au cours de la maladie, sont très controversés en clinique. Par contre, il a été établi expérimentalement que ces hormones, loin de s'opposer à l'infection, semblent, au contraire, la favoriser. Vis-à-vis de la toxine de *Salmonella Typhi*, Jackson et Smadel <sup>(2)</sup> n'ont remarqué aucun changement. Cependant une augmentation de la virulence a été mise en évidence pour divers germes : *Streptocoques* <sup>(3)</sup>, *Pneumocoques* <sup>(4)</sup>, *Bacilles tuberculeux* <sup>(5)</sup>, *Rickettsies* <sup>(6)</sup>, ainsi que pour certains virus : *Poliomyélite* <sup>(7)</sup> et *Influenza* <sup>(8)</sup>.

De plus, *in vitro*, la cortisone se comporte comme facteur de croissance pour quelques virus <sup>(8)</sup>. Cette exaltation de la virulence s'expliquerait par une paralysie de la réaction inflammatoire <sup>(9)</sup>, ce qui provoquerait des maladies à symptomatologie silencieuse, mais dont la gravité est accrue.

Dans nos expériences, nous avons étudié l'action de la cortisone dans l'infection à *Salmonella Typhi* (souche Ty2). Pour obtenir la mort en 24 h de 100 % des témoins, nous avons dû injecter aux Souris 0,25 cm<sup>3</sup> par voie intrapéritonéale, ou 1 cm<sup>3</sup>, par voie sous-cutanée, d'une culture en bouillon ordinaire à la 16<sup>e</sup> heure. On peut augmenter la virulence de ce germe en l'injectant par voie intrapéritonéale mélangé à de la mucine. Dans ces conditions, il tue la Souris au milliardième de centimètre cube.

Les Souris utilisées pèsent de 18 à 25 g. Elles sont divisées en plusieurs lots. Certaines sont infectées par voie intrapéritonéale avec des doses variant du 1/100 000 à 1 cm<sup>3</sup> de culture. D'autres reçoivent 1 cm<sup>3</sup> de culture par voie sous-cutanée. Un dernier groupe reçoit par voie intrapéritonéale 0,2 cm<sup>3</sup> d'endotoxine de Boivin.

Les animaux traités reçoivent, par voie sous-cutanée, des doses variables de cortisone (Cortone, Merck) diluée dans de l'eau bidistillée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

<sup>(1)</sup> PERLA et MARMORSTON, *Natural Resistance and Clinical Medicine* Little, Brown et C<sup>ie</sup>, Boston, 1941, p. 475.

<sup>(2)</sup> *Bacteriol. Proceed.*, p. 92.

<sup>(3)</sup> MOGABGAB et THOMAS, *Journ. Lab. et Clinic. Med.*, 36, 1950, p. 968.

<sup>(4)</sup> KASS, INGBAR et FINLAND, *Journ. Lab. et Clinic. Med.*, 37, 1951, p. 780.

<sup>(5)</sup> SOLOTOROVSKY, GREGORY et STOERK, *Proc. Soc. Ex. Biol. et Med.*, 76, 1951, p. 286.

<sup>(6)</sup> KASS, NEVA et FINLAND, *Proc. Soc. Ex. Biol. et Med.*, 76, 1951, p. 561.

<sup>(7)</sup> SCHWARTZMANN, *Proc. Soc. Ex. Biol. et Med.*, 75, 1950, p. 835.

<sup>(8)</sup> KILBOURNE et HORSFALL, *Proc. Soc. Ex. Biol. et Med.*, 76, 1951, p. 116.

<sup>(9)</sup> MICHAEL et WHORTON, *Proc. Soc. Ex. Biol. et Med.*, 76, 1951, p. 754.



Infection.					Nombre d'animaux survivants.				
Germe dilué dans	Voie d'inoculation.	Dose.	Cortisone.	Nombre d'animaux.	1 <sup>er</sup> jour.		2 <sup>me</sup> jour.	4 <sup>me</sup> jour.	8 <sup>me</sup> jour
					9 h.	24 h.			
ns...	Mucine { Intra- péritonéale }	10 <sup>-5</sup>	—	10	1	0	0	0	0
ns...	Tyrode »	10 <sup>-5</sup>	—	10	10	10	10	10	10
....	» »	10 <sup>-5</sup>	{ 2 mg 18 h avant + 1 mg 1 h avant }	10	10	10	10	10	10
ns...	» »	10 <sup>-1</sup>	—	10	10	5	4	4	4
....	» »	10 <sup>-1</sup>	{ 2 mg 18 h avant + 2 mg 1 h avant }	10	10	8	8	8	7
ns...	Pas dilué »	1/4 cm <sup>3</sup>	—	10	3	1	1	1	1
....	» »	1/4 cm <sup>3</sup>	2 mg 1 h avant	10	9	8	7	7	6
ns...	» »	1 cm <sup>3</sup>	—	10	5	0	0	0	0
....	» »	1 cm <sup>3</sup>	{ 2,5 mg 18 h avant + 2,5 mg 1 h avant }	10	10	0	0	0	0
ns...	» { Sous- cutanée }	1 cm <sup>3</sup>	—	10	8	2	0	0	0
....	» »	1 cm <sup>3</sup>	{ 2,5 mg 18 h avant + 2,5 mg 1 h avant (1)	10	10	5	4	4	3
ns...	{ Antigène glucido-lipidique (0,2 cm <sup>3</sup> intrapéritonéale) }		—	8	5	2	2	2	0
....	—		{ 2,5 mg 18 h avant + 2,5 mg 1 h avant }	10	10	7	7	6	5

ans d'autres expériences, nous avons administré dans les mêmes conditions des doses variant de 3 à 1 mg (au lieu de 5 mg) avons obtenu des résultats analogues.

De l'examen de ce tableau, il ressort :

1° La cortisone n'augmente pas la virulence de *Salmonella Typhi*.

2° Aux doses utilisées, la cortisone protège la Souris contre cette infection. Il semble que le mécanisme d'action ne consiste pas uniquement à s'opposer à la diffusion du germe puisque la protection se manifeste même lorsqu'il est injecté par voie intrapéritonéale.

3° La cortisone a une action antitoxique vis-à-vis de l'antigène O, aux doses que nous avons utilisées.

En conclusion, plusieurs auteurs ont signalé l'action défavorable de la cortisone vis-à-vis de l'infection par différents germes et virus. Nous avons constaté que dans le cas du bacille d'Eberth, au contraire, cette hormone protège la Souris infectée. Le mécanisme de cette action reste à élucider : plusieurs facteurs doivent entrer en jeu.

La séance est levée à 15 h 45 mn.

R. C.

---

ERRATA.

---

(Comptes rendus du 18 juin 1951.)

Note présentée le 11 juin 1951, de MM. *Pierre Vignais, Emanoil Barbu, Jacques Basset et Michel Machebœuf*, Modifications de l'état des acides ribonucléiques sous hautes pressions en présence ou en absence de nucléodépolymérase :

Page 2366, dans la figure, *au lieu de Témoin, lire Pressé et au lieu de Pressé, lire Témoin.*